ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1874.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME Ier.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Place de l'École de Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

1874

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES OPTIQUES SUR QUELQUES SÉRIES DE SUBSTANCES ISOMORPHES (1);

Par MM. HALDOR TOPSÖE et C. CHRISTIANSEN.

On sait que de Senarmont a entrepris une série de Recherches optiques ayant pour but de décider si une isomorphie cristallographique détermine une analogie optique. Cependant il a trouvé comme résultat de son travail qu'une telle analogie n'a pas lieu. Il dit lui-même : « Les causes déterminantes de la forme géométrique sont d'un autre ordre que les causes mécaniques déterminantes des propriétés optiques biréfringentes, puisque cette forme demeure la même dans des groupes entiers de substances isomorphes, tandis que les propriétés optiques éprouvent dans leurs éléments essentiels, non-seulement des modifications de quantité, mais une inversion complète de grandeur relative. »

Cependant de Senarmont s'est borné, dans ses Recherches, à déterminer l'angle des axes optiques, le caractère de la double réfraction, ainsi que la position des axes d'élasticité par rapport à celle des axes cristallographiques. En général, il n'a pas tenu compte des indices de réfraction, excepté toutefois quelques indices moyens. L'insuffisance des résultats obtenus par des recherches partielles devrait appeler de

(1) Extrait par les Auteurs des *Mémoires de la Société des Sciences, à Copenhague*, 5e série, t. IX.

nouvelles investigations, où toute l'attention se porterait sur la détermination des constantes optiques, ce qui permettrait enfin de voir la question dans son vrai jour, de discerner l'essentiel de l'accidentel; mais, quoique depuis ce temps-là un grand nombre de recherches optiques aient été entreprises de différents côtés par MM. Des Cloizeaux, Grailich, von Lang, Schrauf, etc., on n'est pas encore parvenu à fournir matière à l'élucidation ultérieure de la question. Il est vrai que les substances examinées par voie optique se comptent par centaines; mais il n'y en a qu'un nombre très-restreint qui aient été complétement examinées et qu'une partie extrêmement faible qui appartienne aux substances isomorphes. Ainsi la question en est restée là où de Senarmont l'a laissée; ce qu'il y a de résultats acquis depuis lors ne fait que confirmer ses conséquences, à savoir : que l'orientation et l'angle des axes optiques ne sont pas analogues dans des substances isomorphes, et que par conséquent une relation entre la composition, la forme cristalline et les propriétés optiques n'est pas du tout évidente.

Les recherches suivantes ont toutes pour objet des substances isomorphes soigneusement prises dans des séries différentes entre les mêmes éléments et, autant qu'il nous était permis, dans différentes séries parallèles. Le but de notre travail a été de donner une étude des phénomènes optiques aussi exacte et aussi complète que le permettaient les circonstances.

Quant aux méthodes employées par nous pour tailler les plaques et les prismes nécessaires, et pour en tirer les valeurs des indices de réfraction, nous nous contenterons de donner les indications suivantes :

Préparation des plaques. — Quant aux plaques employées pour la détermination de l'angle des axes optiques et de l'orientation de leur plan, nous ferons remarquer qu'elles étaient taillées dans le cristal de manière à se trou-

ver déterminées par leur rapport avec les zones ou avec les faces naturelles, et que le parallélisme de leurs plans était vérifié au moyen d'un sphéromètre. Il est évident qu'il n'est pas possible, en taillant à la main, de parvenir à un haut degré d'exactitude en ce qui concerne les petits cristaux d'une mauvaise configuration ; aussi une telle exactitude n'a-t-elle, en réalité, d'importance que dans le cas où les plaques sont employées à des observations des anneaux, attendu que, dans la détermination de l'angle des axes optiques, des erreurs légères ne sont guère sensibles.

Préparation des prismes. — D'un autre côté, il y avait aussi des difficultés considérables à façonner les prismes nécessaires à la détermination des indices. Ce qu'il y a de plus avantageux, ce serait d'employer les faces naturelles du cristal ; mais cette méthode, la plus usitée dans ces derniers temps, n'est applicable que dans le cas où l'on fait choix des substances, d'après la facilité avec laquelle elles se prêtent aux recherches optiques sans tenir compte de la composition. Si au contraire, comme dans le cas qui nous occupe, les recherches s'attachent à des substances d'une composition déterminée, abstraction faite de leurs dehors plus ou moins attrayants, c'est le hasard seul qui décide si l'on peut employer des prismes formés par la combinaison de faces naturelles. En effet, le plus souvent celles-ci sont déformées par des stries et des ondulations telles, que des prismes formés par elles ne donnent aucun spectre, ou bien en donnent une infinité, tandis que, d'un autre côté, des faces d'un éclat suffisant forment souvent par leur réunion un angle si grand que les rayons y subissent la réflexion totale.

Ainsi, en général, on a dû tailler les cristaux en prismes par un procédé artificiel, dont voici le résumé. En raclant légèrement, on façonne un prisme d'une position et d'un angle convenables, puis on égalise les faces irrégulières et ondulées en les usant avec ou sans émeri sur une plaque

de verre plane et humectée d'huile. En prenant des mesures sur un goniomètre de Wollaston, on donne au prisme sa position par rapport aux axes cristallographiques, en employant à cet effet des faces naturelles laissées dans leur intégrité en nombre suffisant pour déterminer les faces artificielles. Dans les cas assez rares où le prisme doit avoir une direction impossible à déterminer exactement au moyen des faces naturelles, ou bien où celles-ci doivent être entièrement enlevées pour produire un prisme utilisable, il faut commencer par tailler une face artificielle qui sert à orienter les faces du prisme.

Les prismes étant taillés dans la direction voulue, on pouvait ou polir les faces, ou les revêtir de plaques de verre. La première méthode, qui ne peut être employée que pour des prismes d'une certaine grandeur, semble naturellement préférable à la seconde, mais un examen plus approfondi démontre l'impossibilité de suivre cette première méthode. Par suite du polissage, les faces s'arrondissent en effet un peu et elles ne présentent pas d'images nettes; d'ailleurs, pour tous les sels artificiels, le poli ne peut arriver qu'à un degré de perfection si faible, que les spectres s'effacent complétement et qu'ils n'offrent en réalité rien de fixe pour régler l'orientation. En conséquence, nous avons constamment suivi une autre méthode, celle qui consiste à revêtir les faces artificiellement taillées de plaques de verre mince et planes qui, au moyen d'une solution éthérée de baume de Canada, avec ou sans addition d'un peu de mastic, et dans quelques cas isolés d'un peu d'huile de canelle, adhèrent complétement avec les faces taillées. Dès lors, les prismes offrent en général de fort bons spectres; cependant on pourrait soulever la question de savoir s'ils sont en état de donner les vrais indices de réfraction de la substance. Ici, évidemment, il est absolument nécessaire que les faces artificielles et les verres de revêtement soient complétement plans, et de plus qu'on

n'emploie qu'un minimum de la matière agglutinante. Si l'on n'use pas à cet égard de la plus grande précaution et de la plus grande exactitude, cette méthode est certainement impossible à suivre; mais, si l'on travaille sans jamais perdre de vue cette condition, elle est assurément bien préférable aux autres méthodes qui nécessitent également l'emploi de faces artificielles. Pour prouver jusqu'à quel degré d'exactitude nous sommes arrivés, nous n'aurons qu'à nous en rapporter à la concordance excellente des indices de réfraction trouvés pour un grand nombre de prismes de la même substance; mais, pour démontrer d'une manière plus positive l'exactitude qu'on peut obtenir en suivant une méthode tenant si complétement au soin qu'on y a mis, nous allons appeler l'attention sur quelques expériences.

Pour le sulfate de potasse et le sulfate de baryte, les indices de réfraction ont été déterminés au moyen de prismes, tant artificiels que naturels, à faces d'un poli parfait. En voici les résultats :

		Faces		
		naturelles.	naturelles.	artificielles.
K^2SO^4	*C*.....	1,4960	1,4965	1,4960
	D.....	1,4984	»	1,4981
	F.....	1,5032	1,5029	1,5032

		Faces		
		naturelles.	artificielles.	artificielles.
BaN^2O^6	*C*.....	1,5657	1,5666	1,5665
	F.....	1,5821	1,5831	1,5820

Par conséquent nous pouvons affirmer que notre méthode, pratiquée avec précaution, est bien plus sûre que la méthode ordinaire, et que nos indices de réfraction sont corrects jusqu'à la troisième décimale. Voulant vérifier ultérieurement nos valeurs, nous avons multiplié les expériences sur une échelle inconnue jusqu'ici : pour la plupart des indices, nous avons trois déterminations, quelquefois même un plus grand nombre. Malgré l'accord, en général

excellent, des déterminations, quelques substances ont néanmoins donné des résultats variant entre eux au delà des limites que comporte la méthode, tels que le sulfate de potasse, le bitartrate d'ammoniaque et quelques autres. La raison en est sans doute dans les substances elles-mêmes, dont les différents individus ont des indices de réfraction différents. Dans quelques cas isolés, dans le bitartrate d'ammoniaque par exemple, cela tient à ce que les cristaux sont constamment formés par juxtaposition d'individus qui n'ont pas une orientation optique complétement analogue. C'est ce que nous avons démontré pour le séléniate de potasse, en taillant des plaques perpendiculaires aux arêtes réfringentes, après avoir déterminé les indices de réfraction. Ces plaques montrèrent alors manifestement que les prismes en question étaient composés de plusieurs prismes diversement disposés. En pareil cas, évidemment, les déterminations ne peuvent jamais être précises; mais, en d'autres cas, où il n'est pas question de la présence de telles irrégularités cristallographiques, il se trouve fréquemment des différences assez considérables entre les indices de réfraction des différents individus; ainsi il paraît évident que plusieurs substances peuvent avoir des indices de réfraction variant dans certaines limites, probablement par suite de changements apportés dans les conditions qui ont présidé à la cristallisation de chaque individu. De là la nécessité inévitable de déterminer les indices de réfraction pour le nombre d'individus le plus grand possible.

Sources de lumière. — Pour étudier les prismes formés de cette manière, nous employâmes comme source de lumière un tube de Geissler contenant de l'hydrogène. Une machine de Ruhmkorff excitée par trois ou quatre éléments de Bunsen rendit le tube fortement lumineux. Le spectre était très-pur, composé de trois lignes claires, dont une rouge, une verte et une bleue. Les deux premières coïncident avec les lignes de Frauenhofer C et F; la troisième

est dans le voisinage de G : nous l'avons désignée par G', tandis que les deux autres ont été désignées par C et F. Les deux premières, C et F, étaient fortement lumineuses, mais il n'en était pas de même de G'; aussi n'était-il possible de la voir que dans un nombre de cas relativement petit. De plus, nous nous servîmes de la lumière d'une lampe à alcool salé : cette lumière n'était pas aussi intense que la ligne d'hydrogène C, mais cependant elle pouvait, dans la plupart des cas, être observée.

Les longueurs d'ondes des couleurs observées sont celles-ci :

	mm
C...............	0,000656
D...............	0,000589
F................	0,000486
G'...............	0,000439

Ces sources de lumière sont de beaucoup préférables à celles communément employées, si du moins on veut déterminer la dispersion. Il n'y avait pas moyen d'utiliser la lumière solaire; d'un côté, cela empêche de faire les observations à une heure et dans un lieu quelconques; d'un autre côté, on a rarement à sa disposition des prismes assez favorables pour découvrir au travers d'eux les lignes de Frauenhofer; réduit à régler ses observations sur les couleurs seules, on est hors d'état d'atteindre aucun degré d'exactitude. Il en est de même de divers autres procédés employant des sources de lumière dont les spectres renferment des raies noires. Par contre, une source de lumière dont le spectre consiste en un petit nombre de lignes choisies et lumineuses peut servir à l'observation, faite sur des prismes même médiocres. Dans ce cas encore, les lignes seront visibles; elles pourront manquer de netteté, mais, séparées par un intervalle noir assez large, elles seront toujours perceptibles.

Instruments de mesure. — Le goniomètre de Babinet

servit à mesurer l'arête réfringente et la déviation minima; son collimateur était muni d'une fente étroite, devant laquelle était placée la source de lumière, c'est-à-dire le tube de Geissler ou la flamme à alcool salé.

Pour faire des observations sur des plaques de cristaux uniaxes et biaxes, nous employâmes le microscope polarisant modifié par M. Des Cloizeaux, et disposé horizontalement ou verticalement. La lumière se polarise au moyen d'un nicol ou d'une pile de glaces réfléchissant les rayons sous l'angle de polarisation, puis elle va frapper un système de lentilles à petite distance focale, au foyer commun desquelles est établie la plaque de cristal. Le microscope lui-même, qui recueille la lumière sortant du cristal et dont l'oculaire est surmonté d'un nicol, est d'un champ d'environ 130 degrés, et par cela il est possible, dans la plupart des cas, de voir à la fois les deux axes optiques.

En dernier lieu, nous nous servîmes du stauroscope construit par M. de Kobell, pour déterminer les sections principales dans des plaques du système monoclinique. Sa partie principale est composée de deux nicols, entre lesquels se trouve une plaque de spath calcaire, taillée perpendiculairement à l'axe. La croix noire se détache bien quand les prismes du nicol sont à l'extinction; mais si, entre le premier nicol et la plaque de spath calcaire, on interpose une plaque d'un cristal biréfringent, la croix disparaît en général; ce n'est que dans le cas où les sections principales de la plaque coïncident avec celles des prismes qu'elle reparaît avec une netteté parfaite. On voit aisément que la situation des sections principales peut être trouvée par cette voie.

Détermination des indices. — Dans le *système régulier*, il n'y a aucune difficulté à trouver les indices de réfraction. Après avoir mesuré l'angle du prisme p et la déviation minima a, l'indice de réfraction se calcule par la formule connue

$$n = \frac{\sin\frac{1}{2}(a+p)}{\sin\frac{1}{2}p}. \tag{1}$$

Pour déterminer les deux indices des *cristaux uniaxes*, il suffit de mesurer les deux déviations minima a et a_1 d'un prisme dont l'arête est parallèle à l'axe optique. Pour en tirer les deux indices de réfraction ω et ε, dont le premier est celui du rayon ordinaire, le dernier celui du rayon extraordinaire, on n'a qu'à faire usage de deux formules de la même forme que la formule (1).

Si l'arête du prisme n'est pas parallèle à l'axe optique, on peut encore déterminer l'indice ordinaire de la même manière, mais alors le rayon extraordinaire ne suit plus la loi de Descartes. Cependant, par une méthode approximative, celui-ci peut encore servir à déterminer l'indice extraordinaire d'une manière assez exacte. Les considérations qui justifient cette voie de détermination seront données dans la suite; bornons-nous ici à indiquer les formules nécessaires au calcul. Soit l l'angle compris entre l'axe optique et la normale au plan R, qui bissecte l'angle p du prisme. Alors, si l'on calcule *l'indice anomal* ν par la déviation minima a_1, et l'angle p du prisme d'après la formule

$$\nu = \frac{\sin\frac{1}{2}(a_1 + p)}{\sin\frac{1}{2}p},$$

l'indice extraordinaire ε se trouve en résolvant l'équation

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{\cos^2 l}{\omega^2} + \frac{\sin^2 l}{\varepsilon^2},$$

ce qui se fait facilement en posant

$$\sin\psi = \frac{\nu\cos l}{\omega};$$

car alors on a

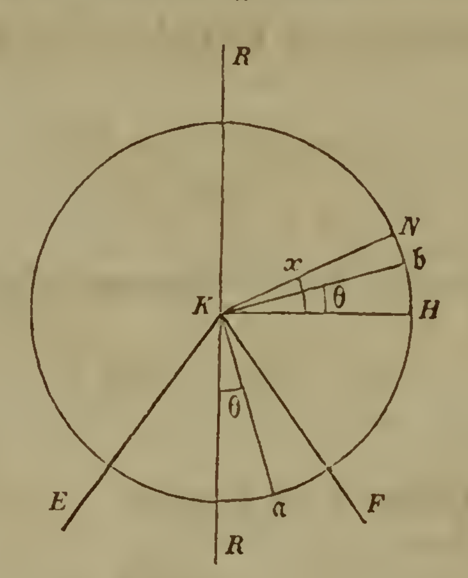
(2) $$\varepsilon = \frac{\nu\sin l}{\cos\psi}.$$

Les trois indices de réfraction des cristaux biaxes $\alpha, \beta, \gamma, \alpha < \beta < \gamma$ peuvent toujours se déterminer par

l'emploi de trois prismes parallèles aux trois axes d'élasticité optique $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, ou $\mathfrak{a} > \mathfrak{b} > \mathfrak{c}$ et

$$\frac{1}{\mathfrak{a}} = \alpha, \quad \frac{1}{\mathfrak{b}} = \beta, \quad \frac{1}{\mathfrak{c}} = \gamma.$$

Un prisme parallèle à l'axe d'élasticité $\mathfrak{c}$, par exemple, donne deux rayons réfractés desquels celui dont les vibrations sont parallèles à l'arête suit la loi de Descartes ; par conséquent l'indice γ est déterminé par la formule (1). Les deux autres prismes, dont les arêtes sont respectivement parallèles aux axes $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{b}$, donnent de la même manière les deux autres indices α et β ; mais c'est seulement dans des cas excessivement rares qu'on peut procéder de cette manière. Dans la plupart des cas on n'a que des prismes parallèles à un ou à deux des axes d'élasticité. Alors il faut, ou renoncer à la détermination de tous les indices, ou faire usage de la déviation du rayon dont les vibrations sont perpendiculaires à l'arête du prisme.



Soient K l'arête du prisme parallèle à l'axe d'élasticité $\mathfrak{c}$, KE et KF les faces du prisme et soit $EKF = p$. Les deux autres axes d'élasticité se trouveront dans le plan EF perpendiculaire à K. La vitesse v d'une onde qui se propage dans le prisme en suivant KN sera donnée par l'équation

$$\frac{\cos^2 l}{v^2 - \mathfrak{a}^2} + \frac{\cos^2 m}{v^2 - \mathfrak{b}^2} + \frac{\cos^2 n}{v^2 - \mathfrak{c}^2} = 0,$$

l, m et n étant les angles compris entre la direction de propagation et les trois axes d'élasticité $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ et $\mathfrak{c}$. L'angle n étant de 90 degrés, l'équation se réduit à

$$(\rho^2 - \mathfrak{c}^2)(\rho^2 - \mathfrak{a}^2\cos^2 m - \mathfrak{b}^2\cos^2 l) = 0.$$

Dans le cas dont il s'agit ici, nous avons

$$(3)\qquad \begin{cases} \rho^2 = \mathfrak{a}^2\cos^2 m + \mathfrak{b}^2\cos^2 l \\ \quad = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2) + \frac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\cos 2m, \end{cases}$$

et la déviation minima se trouve de la manière suivante. L'angle NKH compris entre la direction de propagation de l'onde dans le prisme et la normale au plan qui bissecte l'angle EKF étant x et les angles que forme le rayon en entrant et en sortant avec les normales aux faces du prisme étant i et i', on aura

$$\rho \sin i = \sin\left(\frac{p}{2} - x\right),$$

$$\rho \sin i' = \sin\left(\frac{p}{2} + x\right),$$

$$i + i' = a + p.$$

En éliminant i et i', on trouvera

$$\rho^2 = \frac{\sin^2 \frac{1}{2}p}{\sin^2 \frac{1}{2}(a+p)}\cos^2 x + \frac{\cos^2 \frac{1}{2}p}{\cos^2 \frac{1}{2}(a+p)}\sin^2 x.$$

Posons

$$(4)\qquad P = \frac{\sin^2 \frac{1}{2}p}{\sin^2 \frac{1}{2}(a+p)},\qquad Q = \frac{\cos^2 \frac{1}{2}p}{\cos^2 \frac{1}{2}(a+p)},$$

alors on a

$$(5)\qquad \rho^2 = \tfrac{1}{2}(P^2 + Q^2) + \tfrac{1}{2}(P^2 - Q^2)\cos 2x.$$

Soit θ l'angle compris entre la bissectrice R de l'angle EKF et l'axe d'élasticité $\mathfrak{a}$, alors on a

$$m = x - \theta,$$

et par conséquent, d'après la formule (3),

(6) $$v^2 = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2) + \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\cos 2(x - \theta).$$

Nous avons ainsi

(7) $$P^2 + Q^2 + (P^2 - Q^2)\cos 2x = \mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + (\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\cos 2(x - \theta).$$

Pour trouver la valeur minima de a, il faut différentier l'équation (7) par rapport à x, ce qui conduit à l'équation de condition

(8) $$(P^2 - Q^2)\sin 2x = (\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\sin 2(x - \theta).$$

Éliminant $P^2 - Q^2$ entre les équations (7) et (8), il viendra

(9) $$(P^2 + Q^2)\sin 2x = (\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2)\sin 2x + (\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\sin 2\theta.$$

Enfin nous trouverons

(10) $$\begin{cases} P^2 = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2) + \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\dfrac{\cos(2\theta - x)}{\cos x}, \\ Q^2 = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2) + \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\dfrac{\sin(2\theta - x)}{\sin x}, \end{cases}$$

ou

(11) $$\begin{cases} P^2 = V_{,}^2 + \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\sin 2\theta \operatorname{tang} x, \\ Q^2 = V_{,,}^2 + \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\sin 2\theta \operatorname{tang} x, \end{cases}$$

(12) $$\begin{cases} V_{,}^2 = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2) + \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\cos 2\theta, \\ V_{,,}^2 = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2) - \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)\cos 2\theta. \end{cases}$$

Si maintenant nous éliminons x entre les deux équations (12) il viendra

(13) $$(P^2 - V_{,}^2)(Q^2 - V_{,,}^2) = \tfrac{1}{4}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)^2 \sin^2 2\theta:$$

c'est l'équation de condition du minimum de a donnée par de Senarmont.

La déviation minima étant mesurée, l'équation (13) ne contient que deux inconnues $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{b}$; par conséquent deux observations faites sur deux prismes avec des valeurs différentes de θ nous donneront par le calcul les valeurs de $\mathfrak{a}$ et

de $\mathfrak{b}$ ou les indices correspondants α et β; mais, en considérant que les valeurs de $\mathfrak{a}$ et de $\mathfrak{b}$ ne diffèrent que très-peu entre elles pour les substances que nous avons étudiées, on verra que le second membre de l'équation (13), qui est toujours plus petit que $\frac{1}{4}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)^2$, sera en général si petit qu'il peut être égalé à zéro, d'où s'ensuit

$$(14) \qquad P^2 = V_{,}^2.$$

Pour démontrer qu'il est permis de faire cette supposition dans le cas présent, nous avons calculé aussi les valeurs de $\frac{1}{4}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2)^2$ pour toutes les substances biaxes du système rhombique, pour lesquelles nous avons déterminé les trois indices de réfraction.

	α	β	γ	$\frac{1}{4}(\mathfrak{b}^2-\mathfrak{c}^2)^2$.	$\frac{1}{4}(\mathfrak{a}^2-\mathfrak{c}^2)^2$.	$\frac{1}{4}(\mathfrak{a}^2-\mathfrak{b}^2)^2$.
$Li^2S^2O^6 + 2H^2O$......	1,5487	1,5602	1,5788	0,00002	0,00006	0,00001
$Ag^2S^2O^6 + 2H^2O$......	1,6272	1,6573	1,6601	0,00000	0,00005	0,00005
K^2SO^4..............	1,4932	1,4946	1,4980	0,00000	0,00000	0,00000
K^2SeO^4..............	1,5353	1,5402	1,5450	0,00000	0,00001	0,00000
$BeSeO^4 + 4H^2O$.......	1,4667	1,5007	1,5027	0,00000	0,00012	0,00011
$NiSO^4 + 7H^2O$......	1,4669	1,4888	1,4921	0,00000	0,00006	0,00004
$ZnSO^4 + 7H^2O$.	1,4568	1,4801	1,4836	0,00000	0,00007	0,00005
$MgSO^4 + 7H^2O$	1,4325	1,4554	1,4608	0,00000	0,00009	0,00006
$MgCrO^4 + 7H^2O$......	1,5211	1,5500	1,5680	0,00002	0,00016	0,00006
$KSbOC^4H^4O^6 + \frac{1}{2}H^2O$.	1,6199	1,6360	1,6375	0,00000	0,00002	0,00001
$AmHC^4H^4O^6$.........	1,5188	1,5614	1,5910	0,00005	0,00036	0,00013

Cela posé, le problème de déterminer les trois indices de réfraction d'un corps biaxe se simplifie beaucoup. Le rayon dont les vibrations sont perpendiculaires à l'arête du prisme a une déviation minima a : on calcule le rapport

$$\nu = \frac{1}{P} = \frac{\sin\frac{1}{2}(a+p)}{\sin\frac{p}{2}},$$

et alors on a, d'après (14),

$$(15\,a) \qquad \frac{1}{\nu^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2}\right)\cos 2\theta.$$

Deux équations de la même forme, obtenues par deux

prismes dont les arêtes sont parallèles au même axe d'élasticité, mais dont les faces sont situées différemment par rapport aux deux autres axes d'élasticité, nous permettront de déterminer les deux indices.

Si l'arête du prisme est parallèle à l'axe d'élasticité $\mathfrak{a}$ ou $\mathfrak{b}$, on a respectivement

$$(15\,b)\qquad \frac{1}{\nu^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\beta^2} + \frac{1}{\gamma^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\gamma^2}\right)\cos 2\theta,$$

$$(15\,c)\qquad \frac{1}{\nu^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{\alpha^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{\alpha^2}\right)\cos 2\theta.$$

Dans un seul cas, nous avons fait usage de prismes qui n'étaient parallèles à aucun des axes d'élasticité; mais, comme la situation des axes optiques était connue, nous avons, en appliquant le même procédé approximatif, calculé deux indices anomaux $\nu_{,}$ et $\nu_{,,}$, et trouvé les deux indices de réfraction α et γ, par la formule bien connue,

$$(16)\qquad \begin{cases} V_{,}^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\gamma^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2}\right)\cos(t_1 + t_2), \\ V_{,,}^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\gamma^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2}\right)\cos(t_1 - t_2), \end{cases}$$

où t_1 et t_2 sont les angles compris entre les axes optiques et la ligne normale au plan qui bissecte l'angle du prisme. Ici on peut, approximativement, poser

$$(17)\qquad \begin{cases} \frac{1}{\nu_{,}} = V_{,}, \\ \frac{1}{\nu_{,,}} = V_{,,}, \end{cases}$$

d'après quoi les deux indices de réfraction α et γ se calculent facilement.

Plaques. — A l'aide de plaques taillées perpendiculairement à l'axe optique pour les cristaux uniaxes et à l'axe de plus grande ou de plus petite élasticité pour les cristaux

biaxes, nous avons déterminé le caractère de la double réfraction par les méthodes bien connues. Les mêmes plaques servirent aussi, pour les cristaux biaxes, à déterminer l'angle des axes optiques AB. Posons

$$\tan\theta = \sqrt{\frac{\mathfrak{b}^2 - \mathfrak{c}^2}{\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2}}, \tag{18}$$

alors on a, pour les cristaux négatifs,

$$AB = 2\theta, \tag{19}$$

tandis que, pour les cristaux positifs,

$$AB = 180^\circ - 2\theta. \tag{20}$$

L'angle des axes optiques mesuré dans l'air a été nommé (AB); il est lié à AB par la relation

$$\sin\tfrac{1}{2}(AB) = \beta \sin AB. \tag{21}$$

Il arrive souvent qu'on ne peut voir les axes optiques qu'en immergeant la plaque dans de l'huile. Soit l'indice de réfraction de l'huile n, alors on a

$$n \sin\tfrac{1}{2}((AB)) = \beta \sin\tfrac{1}{2} AB, \tag{22}$$

$((AB))$ étant l'angle des axes optiques observé de cette manière-là. L'angle des axes observé dans l'air varie avec la couleur de la lumière; nous indiquons par $\rho < \nu$ qu'il s'accroît quand la longueur d'onde de la lumière décroît, et par $\nu < \rho$ que l'inverse a lieu.

Notre but étant avant tout de déterminer les indices de réfraction, nous avons aussi employé pour cet effet l'angle des axes optiques. La formule (18), mise sous la forme

$$\left\{\begin{array}{l} \mathfrak{b}^2 = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{c}^2) + \frac{1}{2}(\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{c}^2)\cos 2\theta, \\ \text{ou} \\ \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\gamma^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2}\right)\cos 2\theta, \end{array}\right. \tag{23}$$

peut servir avec la formule (15) à trouver α et γ, quand β est connu.

Quand on observe les plaques à l'aide de la lumière de la lampe à alcool salé, on voit les axes optiques entourés d'anneaux jaunes et noirs. Leur nombre, plus ou moins élevé, nous a servi à trouver la différence des indices de réfraction. Le retard introduit entre les deux rayons dans la traversée d'une lame biréfringente est nul pour les axes optiques eux-mêmes ; mais, si l'on s'éloigne de leur direction, il devient de plus en plus grand : pour le premier anneau noir, il est égal à la longueur d'onde λ ; pour le deuxième, il est de 2λ, etc. Si le nombre des anneaux est égal à N, le retard entre les deux rayons qui se propagent suivant la bissectrice de l'angle des axes optiques est $N\lambda$, et l'on a, par suite, pour un cristal négatif,

$$\frac{e}{\mathfrak{c}} - \frac{e}{\mathfrak{b}} = N\lambda,$$

e étant l'épaisseur de la plaque. Mettant γ et β au lieu de $\mathfrak{b}$ et $\mathfrak{c}$, on a par conséquent

$$\gamma - \beta = \frac{N\lambda}{e}. \tag{24}$$

De la même manière on a, pour un cristal positif,

$$\beta - \alpha = \frac{N\lambda}{e}. \tag{25}$$

Les indices de réfraction de l'huile, dont nous avons fait usage, se trouvent dans le tableau qui suit :

C....................	1,4666
D....................	1,4690
F....................	1,4753

I. — Cristaux monoréfringents.

1. *Iodhydrate d'ammoniaque :* NH^4I.

Les cristaux étaient des cubes volumineux, dont les angles étaient tronqués par les faces de l'octaèdre. Clivage parfait, parallèlement aux faces du cube.

Les prismes furent taillés et les faces, comme à l'ordinaire, couvertes de plaques minces de verre, appliquées à l'aide de l'essence de canelle visqueuse. De cette manière les prismes, même à angle réfringent assez considérable, donnaient des spectres bien nets.

	p	44° 28'.	52° 6'.	45° 25'.	Moyenne.
n	*C*......	1,6940	1,6941	1,6932	1,6938
	D......	1,7035	1,7035	1,7023	1,7031
	F......	1,7273	1,7270	1,7263	1,7269

2. *Iodure de potassium :* KI.

Cubes volumineux, limpides, sans troncatures et se clivant facilement suivant les faces.

Les prismes taillés furent couverts de plaques de verre collées à l'aide, soit de baume de Canada, soit d'huile épaissie de canelle.

	p	41° 12'.	43° 12'.	35° 5'.	Moyenne.
n	*C*......	1,6583	1,6578	1,6592	1,6584
	D......	1,6666	1,6659	1,6673	1,6666
	F......	1,6869	1,6866	1,6877	1,6871

3. *Bromure de potassium :* KBr.

Cristaux parfaitement semblables à ceux de l'iodure de potassium. Par suite de la transparence et de la grandeur des prismes, il nous fut possible de déterminer aussi les indices de réfraction pour la raie violette *G'*, qui ordinai-

rement n'est pas visible dans les spectres que donnent les prismes des cristaux artificiels.

	p	45° 33′.	43° 45.	40° 36′.	Moyenne.
n	C......	1,5549	1,5539	1,5551	1,5546
	D.....	1,5595	1,5592	1,5593	1,5593
	F......	1,5716	1,5713	1,5716	1,5715
	G′.....	1,5816	1,5813	»	1,5814

4. *Chlorostannate de potassium :* $SnCl^4 2KCl$.

Octaèdres réguliers, assez volumineux et ordinairement parfaitement limpides, dont les angles étaient tronqués par des faces de cube peu développées. Le clivage, extrêmement prononcé suivant les faces octaédriques, rendait la préparation de prismes convenables très-difficile; nous avons cependant réussi à obtenir deux prismes qui, toutefois, donnaient des spectres peu nets. Les valeurs fournies par ces prismes s'écartent aussi plus les unes des autres que ne le font celles que nous ont données la plupart des autres substances.

	p	50° 35′.	42° 36′.	Moyenne.
n	C........	1,6524	1,6511	1,6517
	D.......	1,6581	1,6567	1,6574
	F........	1,6726	1,6708	1,6717

5. *Fluosilicate d'ammonium :* $SiFl^4 2AmFl$.

Cubo-octaèdres limpides, qui se clivent facilement suivant les faces de l'octaèdre.

Les prismes étaient formés par deux faces *naturelles* de l'octaèdre opposées sur le sommet.

Les déviations minima obtenues par deux prismes, dont les angles avaient précisément la valeur théorique, coïncidaient parfaitement pour les raies *C* et *D*, tandis qu'elles s'écartaient un peu (2′,5) pour la raie *F*. Les indices de

réfraction calculés d'après la moyenne de ces deux prismes sont (pour l'angle réfringent de 70°32′) :

	p	Moyenne.
n	C	1,3682
	D	1,3696
	F	1,3723

6. *Azotate de plomb* : PbN^2O^6.

Les cristaux assez volumineux pour se prêter à la préparation de prismes réfringents étaient presque tous plus ou moins opaques; un certain nombre d'entre eux contenaient cependant seulement un noyau opaque autour duquel la substance était assez limpide pour permettre la transmission de la lumière. Les prismes furent donc taillés de sorte que la partie réfringente se trouvât dans la couche extérieure des cristaux, dont l'épaisseur peu considérable nous obligea à faire les angles réfringents un peu aigus. Les spectres, surtout celui du troisième prisme, étaient confus et peu lumineux.

	p	23° 48′.	29° 20′,5.	30° 12′.	Moyenne.
n	C	1,7731	1,7741	1,7717	1,7730
	D	1,7813	1,7827	1,7819	1,7820
	F	1,8055	1,8076	»	1;8065

Les résultats obtenus par ces prismes artificiels ne s'accordant pas très-bien, nous avons, à plusieurs reprises, essayé l'emploi des prismes formés par des faces naturelles, savoir une face d'octaèdre et une autre du cube, faisant entre elles un angle de 54° 44′; mais les spectres étaient, soit complétement confus, soit doubles, de sorte que les valeurs obtenues par ces prismes varièrent entre des limites plus étendues encore que celles des prismes artificiels.

7. *Azotate de baryum* : BaN^2O^6.

Cubo-octaèdres limpides, sans clivages distincts.

	p	37° 23′.	23° 6′.	70° 32′.	Moyenne.
n	*C*....	1,5665	1,5665	1,5657	1,5665
	D....	1,5712	1,5710	»	1,5712
	F....	1,5831	1,5820	1,5821	1,5825

Les deux premiers prismes étaient taillés et couverts de lames de verre, tandis que le troisième était formé de deux faces *naturelles* de l'octaèdre. Les valeurs s'accordent parfaitement bien.

8. *Alun sélénique* : $Al^2 3SeO^4 . K^2SeO^4 + 24H^2O$.

Un prisme, formé par deux faces *naturelles* d'un petit octaèdre parfaitement bien développé, nous a donné les valeurs

	p	70° 32′.
n	*C*......................	1,4773
	D......................	1,4801
	F......................	1,4868

9. *Alun ferrico-potassique* : $Fe^2 3SO^4 . K^2SO^4 + 24H^2O$.

Les cristaux étaient des cubo-octaèdres volumineux, transparents, légèrement violacés et sans clivages distincts. Les déterminations ont été faites à une température basse (5°-6°), par suite de la facilité avec laquelle ce sel, même à la température ordinaire, perd de l'eau et devient opaque.

	p	50° 20′.	48° 40′.	Moyenne.
n	*C*...........	1,4779	1,4787	1,4783
	D...........	1,4812	1,4822	1,4817
	F...........	1,4890	1,4897	1,4893
	G′...........	»	1,5039	1,5039

10. *Alun* { *alumino* / *ferrico* } – { *potassique.* / *ammonique.* }

Ce mélange isomorphe, où l'alumine prédomine, que nous avons fortuitement obtenu, cristallise en octaèdres très-réguliers, parfaitement transparents et colorés un peu en jaune.

	p	36° 58'.	40° 18'.	30° 21',5.	Moyenne.
n	*C*.....	1,4677	1,4676	1,4674	1,4676
	D.....	1,4703	1,4712	1,4708	1,4708
	F.....	1,4774	1,4773	1,4769	1,4772

11. *Alun ferrico-ammonique :*

$Fe^2 3SO^4 . Am^2 SO^4 + 24 H^2 O.$

Les cristaux étaient parfaitement semblables à ceux de l'alun ferrico-potassique; seulement, le sel n'éprouvant aucune altération à l'air, les déterminations ont été exécutées à la température ordinaire.

	p	64° 20'.	64° 0'.	Moyenne.
n	*C*...........	1,4820	1,4822	1,4821
	D...........	1,4852	1,4856	1,4854
	F...........	1,4931	1,4936	1,4934

II. — Cristaux uniaxes.

12. *Fluosilicate de magnésium :* $SiFl^4 MgFl^2 + 6H^2O.$

Système rhomboédrique : $a : c = 1 : 0,5174.$
Caractère optique : positif.

Prismes hexagonaux, terminés par un rhomboèdre de 127° 15'. Clivages parfaits, suivant trois faces alternatives du prisme, moins distincts, parallèlement aux trois autres. Il est à remarquer que ni les arêtes du prisme naturel, ni celles produites par le clivage, n'ont donné, sur aucun des cristaux examinés, la valeur théorique de 60 et 120 degrés.

Cette discordance entre les angles du prisme se présente d'une manière très-évidente par la détermination des déviations minima dans des prismes de clivage à trois pans, dont les trois arêtes semblent toujours être, l'une de 60 degrés, l'autre de 60°15' à 60°20', et la troisième de 59°45 à 57°40'. Les déviations, qui devraient être rigoureusement les mêmes, si les angles réfringents avaient la valeur théorique de 60 degrés, montrent une différence notable, qu'on verra dans le tableau suivant des déviations pour les trois arêtes d'un prisme de clivage :

	p	59°40'. $2a_1$.	60°0'. $2a_2$.	60°20'. $2a_3$.	Indices de réfraction. Moyenne.
ω	*C*......	48° 27'	48° 20'	49° 20'	1,3430
ω	*F*......	48 7.5	49 10	50 4.5	1,3473
ε	*C*......	50 54	50 50	51 49	1,3589
ε	*F*......	51 38	51 34	52 37	1,3636

Les indices de réfraction sont calculés à l'aide de ces observations combinées.

Deux autres cristaux nous ont donné les indices

	p	60° 19'.	59° 46'.	Moyenne.
ω	*C*.........	1,3426	1,3426	1,3427
ω	*D*.........	1,3441	1,3437	1,3439
ω	*F*.........	1,3471	1,3474	1,3473
ε	*C*.........	1,3586	1,3586	1,3587
ε	*D*.........	1,3600	1,3604	1,3602
ε	*F*.........	1,3634	1,3633	1,3634

13. *Fluosilicate de manganèse* : $SiFl^4MnFl^2 + 6H^2O$.

Système rhomboédrique : $a : c = 1 : 0,5043$ (M. Marignac).

Caractère optique : positif.

Les prismes, d'un rose pâle, terminés par un rhomboèdre

de 128° 20′, sont allongés de manière à devenir quelquefois aciculaires. Clivages parfaits, parallèlement aux faces du prisme.

Les déterminations ont été faites sur un petit prisme de clivage à trois pans, dont les trois angles étaient rigoureusement de 60 degrés. Les déviations minima qu'ont données les trois arêtes étaient aussi précisément les mêmes.

	p	60° 0′.
ω	*C*	1,3552
	D	1,3570
	F	1,3605
ε	*C*	1,3721
	D	1,3742
	F	1,3774

14. *Fluosilicate de nickel :* $SiFl^4 . NiFl^2 + 6H^2O$.

Système rhomboédrique : a : c = 1 : 0,5136 (M. Marignac).

Caractère optique : positif.

La forme était semblable à celle des deux sels précédents ; l'angle du rhomboèdre est de 127° 34′. Clivages parfaits suivant les prismes. Les cristaux étaient tous hérissés de nombreux canaux remplis de l'eau mère ; c'est pourquoi les raies des spectres étaient confuses et peu lumineuses. Les prismes réfringents furent taillés parallèlement à l'axe et couverts de plaques de verre.

	p	50° 50′.	56° 37′.	42° 6′,5.	Moyenne.
ω	*C*	1,3862	1,3881	1,3884	1,3876
	D	1,3903	1,3916	»	1,3910
	F	1,3949	1,3958	1,3942	1,3950
ε	*C*	1,4038	1,4031	1,4038	1,4036
	D	1,4060	1,4072	»	1,4066
	F	1,4106	1,4112	1,4098	1,4105

15. *Fluosilicate de cobalt :* $Si Fl^4 . Co Fl^2 + 6 H^2 O$.

Système rhomboédrique : a : c = 1 : 0,5219 (Grailich).
Caractère optique : positif.

Les cristaux assez volumineux étaient très-régulièrement développés ; le prisme et le rhomboèdre (de 126° 59) étaient combinés de manière à produire ensemble une forme semblable à un dodécaèdre rhomboïdal. Les clivages suivant le prisme étaient très-nets.

Les prismes réfringents furent taillés parallèlement à l'axe ; ils donnaient des spectres peu lumineux, dont les raies rouges se prêtaient aux mesures.

p	60° 25'.	54° 22'.	Moyenne.
ω *C*.........	1,3825	1,3810	1,3817
ε *C*.........	1,3976	1,3968	1,3972

16. *Fluosilicate de zinc :* $Si Fl^4 . Zn Fl^2 + 6 H^2 O$.

Système rhomboédrique : a : c = 1 : 0,5173 (M. Marignac).
Caractère optique : positif.

Les combinaisons régulièrement développées du prisme hexagonal et d'un rhomboèdre de 127°16' se clivaient parfaitement bien parallèlement au prisme.

Les prismes furent taillés parallèlement à l'axe vertical.

	p	57° 3'.	58° 3'.	Moyenne.
ω	*C*.........	1,3805	1,3811	1,3808
	D.........	1,3823	1,3826	1,3824
	F.........	1,3859	1,3862	1,3860
ε	*C*.........	1,3937	1,3940	1,3938
	D.........	1,3955	1,3958	1,3956
	F.........	1,3991	1,3993	1,3992

17. *Fluosilicate de cuivre :* $SiFl^4 . CuFl^2 + 6H^2O$.

Système rhomboédrique : a : *c* = 1 : 0,5395 (M. Marignac).

Caractère optique : négatif. Pouvoir biréfringent très-faible.

Ces cristaux, d'un beau bleu foncé, sont souvent assez irréguliers par suite du développement anormal de deux faces parallèles du rhomboèdre qui, ordinairement, prédomine. Ces clivages, qui, chez tous les autres sels isomorphes, sont très-prononcés, ne semblent exister chez le sel de cuivre que comme traces à peine perceptibles.

Les prismes furent taillés parallèlement à l'axe.

	p	58° 8′.	61° 16′.	Moyenne.
ε	*C*.........	1,4060	1,4064	1,4062
	D.........	1,4077	1,4083	1,4080
	F.........	1,4123	1,4126	1,4124
ω	*C*.........	1,4073	1,4074	1,4074
	D.........	1,4093	1,4092	1,4092
	F.........	1,4139	1,4137	1,4138

18. *Chlorostannate de magnésium :* $SnCl^4 . MgCl^2 + 6H^2O$.

Système rhomboédrique : a : *c* = 1 : 0,5083 (M. Jörgensen).

Caractère optique : positif.

Ce sel cristallise en beaux rhomboèdres volumineux (de 128° 0′), dont les arêtes latérales sont tronquées par les faces du prisme hexagonal, parallèlement auxquelles il y a clivage parfait.

Par suite de la déliquescence des cristaux, les déterminations ne sont qu'approximatives ; toutefois elles peuvent servir à donner une notion sur le pouvoir biréfringent du sel.

	p	37° 55′.	35° 53′.	Moyenne.
ω	*C*...........	1,573	1,570	1,5715
	D...........	1,591	1,586	1,5885
ε	*C*...........	1,585	1,581	1,583
	D...........	»	1,597	1,597

19. *Arséniate d'ammoniaque* : AmH^2AsO^4.

Tétragonal : $a : c = 1 : 0,7096$.
Caractère optique : négatif.

Le sel cristallise en prismes limpides, assez volumineux, terminés par une pyramide de 119° 45′. Les cristaux sont souvent tubulaires parallèlement à deux faces du prisme. On n'observe aucun clivage distinct.

Des prismes taillés parallèlement à l'axe nous ont donné les valeurs suivantes :

	p	40° 22′.	35° 49′.	65° 49′.	Moyenne.
ε	*C*......	1,5187	1,5190	1,5181	1,5186
	D......	1,5219	1,5217	1,5214	1,5217
	F......	1,5298	1,5299	1,5294	1,5296
ω	*C*......	1,5719	1,5711	1,5734	1,5721
	D......	1,5768	1,5754	1,5777	1,5766
	F......	1,5856	1,5849	1,5872	1,5859

Les valeurs citées ne s'accordant pas parfaitement entre elles, nous avons taillé un quatrième prisme dont l'arête réfringente était perpendiculaire à l'axe cristallographique et dont l'une des faces était parallèle à une face du prisme naturel. Ce prisme donna ainsi immédiatement les indices ordinaires, tandis que les indices extraordinaires ont pu être calculés au moyen des *indices anomaux* par la formule (2) de l'Introduction.

Voici les résultats obtenus sur ce prisme :

	p	43° 44′.			
ν	C......	1,5256	d'où ε	C......	1,5185
	D......	1,5290		D......	1,5217
	F......	1,5387		F......	1,5315
ω	C......	1,5720			
	D......	1,5766			
	F......	1,5857			

Ces résultats s'accordent assez avec les valeurs moyennes tirées des observations précédentes pour confirmer leur exactitude.

De Senarmont a antérieurement examiné ce sel pour lequel il trouva : $\varepsilon = 1,525\text{-}1,523$ et $\omega = 1,576\text{-}1,579$ (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII).

20. *Arséniate de potasse :* KH^2AsO^4.

Tétragonal : $a : c = 1 : 0,6633$.
Caractère optique : négatif.

Ce sel cristallise en petits prismes allongés et quelquefois aplatis par le développement prédominant de deux faces parallèles ; ils se terminent par les faces d'une pyramide tétragonale de 122° 8′. Il n'y a pas de clivage distinct. Les indices de réfraction ont été déterminés à l'aide de prismes formés par des faces naturelles, savoir, une face du prisme $(110) = m$ et une de la pyramide $(\overline{111}) = b^{\frac{1}{2}}$, de sorte que l'arête réfringente était perpendiculaire à l'axe cristallographique. Les indices se rapportant à l'image réfractée, dont le plan d'oscillation est perpendiculaire à l'arête, sont les indices anomaux ν, à l'aide desquels les indices extraordinaires ε sont calculés au moyen de la formule (2) de l'Introduction, Rc étant égal à 23°24′,5, et par conséquent l égal à 66° 35′,5.

	p	46° 56′.	46° 45′.	46° 47′.				Moyenne.
ε	C...	1,5218	1,5218	1,5223	d'où	ε	C...	1,5146
	D...	1,5247	1,5258	1,5255			D...	1,5179
	F...	1,5322	1,5332	1,5332			F...	1,5252
ω	C..	1,5625	1,5636	1,5634				1,5632
	D...	1,5666	1,5679	1,5675				1,5674
	F...	1,5755	1,5765	1,5766				1,5762

De Senarmont avait antérieurement trouvé (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXIII).

ω..... 1,596-1,587, ε..... 1,538-1,534,

résultat assez remarquable, parce que ces indices de réfraction sont plus grands que ceux qu'il avait trouvés pour le sel d'ammoniaque, tandis que le contraire a lieu chez tous les autres sels de potasse et d'ammoniaque jusqu'ici étudiés.

M. Des Cloizeaux trouva aussi plus tard les indices pour les rayons rouges : $\omega = 1,564$, $\varepsilon = 1,515$, qui s'accordent assez avec les nôtres.

21. *Phosphate d'ammoniaque:* AmH^2PO^4.

Tétragonal : a : c = 1 : 0,7124. (Mitscherlich.)
Caractère optique : négatif.

Les cristaux étaient parfaitement semblables à ceux de l'arséniate correspondant. L'angle des faces culminantes de la pyramide est de 119° 46′.

Les prismes ont été taillés parallèlement à l'axe cristallographique.

	p	41° 12′,5.	59° 8′.	37° 24′.	39° 20′.	Moyenne.
ε	C...	1,4768	1,4767	1,4774	1,4764	1,4768
	D...	1,4793	1,4788	1,4800	1,4788	1,4792
	F...	1,4846	1,4845	1,4852	1,4844	1,4847
	G′...	»	»	1,4906	1,4881	1,4894

	p	41° 12′,5.	59° 8′.	37° 24′.	39° 20′.	Moyenne.
ω	C...	1,5214	1,5207	1,5216	1,5213	1,5212
	D...	1,5249	1,5239	1,5253	1,5243	1,5246
	F...	1,5312	1,5309	1,5319	1,5317	1,5314
	G'..	»	»	1,5380	1,5365	1,5372

Ce sel a été étudié par de Senarmont (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXIII), qui a indiqué les valeurs $\omega = 1{,}512\text{-}1{,}519$ et $\varepsilon = 1{,}477\text{-}1{,}476$, qui, pour les indices ordinaires, ne s'accordent point avec celles que nos expériences nous ont données.

22. *Phosphate de potasse :* $KHPO^4$.

Tétragonal : $a : c = 1 : 0{,}6640$. (Mitscherlich.)
Caractère optique : négatif.

Prismes petits, ordinairement opaques, terminés par les faces d'une pyramide de 122° 6′. Ils étaient toujours allongés et même quelquefois aciculaires ; les faces étaient peu brillantes et souvent légèrement striées parallèlement aux arêtes horizontales.

Les prismes furent taillés parallèlement à l'axe.

	p	39° 15′.	29° 30′.	33° 43′.	Moyenne.
ε	C.....	1,4658	1,4666	1,4668	1,4664
	D.....	1,4677	1,4687	1,4688	1,4684
	F.....	1,4729	1,4743	1,4731	1,4734
ω	C.....	1,5070	1,5057	1,5066	1,5064
	D.....	1,5101	1,5089	1,5096	1,5095
	F.....	1,5162	1,5147	1,5152	1,5154

Les valeurs que de Senarmont a trouvées (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII), savoir : $\omega = 1{,}510\text{–}1{,}505$ et $\varepsilon = 1{,}472\text{-}1{,}465$, s'accordent assez avec les nôtres.

23. *Hyposulfate de potasse :* $K^2S^2O^6$.

Hexagonal : 1 : 0,6466. (M. Weiss.)
Caractère optique : positif.

Ce sel, que Heeren avait décrit comme cristallisant en formes rhombiques, est, d'après les recherches de M. Weiss confirmées par les nôtres, réellement uniaxe et ses formes appartiennent au système hexagonal. Les cristaux sont principalement des combinaisons de deux prismes réguliers hexagonaux, terminés par une pyramide hexagonale de 145° 16'. Les cristaux un peu volumineux sont cannelés ou striés, tandis que les petits sont parfaitement limpides et à faces planes et très-brillantes, de sorte que même les plus petits prismes donnent des images réfractées très-nettes. C'est à l'aide de ces petits prismes naturels que nous avons déterminé les indices de réfraction :

	p	60° 0'.	60° 0'.	Moyenne.
ω	*C.*	1,4532	1,4532	1,4532
	D.	1,4550	1,4550	1,4550
	F.	1,4595	1,4595	1,4595
ε	*C.*	1,5120	1,5119	1,5119
	D.	1,5153	1,5153	1,5153
	F.	1,5240	1,5238	1,5239

24. *Hyposulfate de rubidium :* $Rb^2S^2O^6$.

Hexagonal : $a : c = 1 : 0,6307$. (M. Piccard.)
Caractère optique · positif.

L'apparence des cristaux était parfaitement semblable à celle du sel de potasse ; l'angle de la pyramide est de 145° 47'.

Les prismes pour les déterminations étaient formés par les faces naturelles.

	p	30° 0'.	60° 0'.	Moyenne.
ω	*C*.	1,4554	1,4558	1,4556
	D.	1,4570	1,4578	1,4574
	F.	1,4622	1,4624	1,4623
ε	*C*.	1,5036	1,5046	1,5041
	D.	1,5075	1,5080	1,5078
	F.	1,5169	1,5165	1,5167

25. *Hyposulfate de calcium :* $CaS^2O^6 + 4H^2O$.

Hexagonal rhomboédrique : $a : c = 1 : 1,500$.
Caractère optique : négatif.

Pouvoir biréfringent très-faible. Les cristaux sont des lames hexagonales ordinairement très-minces, dont les faces latérales appartiennent à deux rhomboèdres correspondants, développés comme une pyramide hexagonale. Les tables, assez épaisses pour se prêter à la préparation de prismes réfringents, étaient formées par superposition de deux ou plusieurs individus, de sorte que les valeurs obtenues pour les indices de réfraction ne sont pas très-exactes. Par suite de la forme des cristaux, les prismes furent taillés perpendiculairement à l'axe cristallographique, la base étant une des faces du prisme. Les deux images réfractées dans ces prismes coïncidèrent cependant, par suite du pouvoir biréfringent très-faible, de sorte que les déterminations donnent seulement les indices ordinaires.

	p	28° 20'.
ω	*C*.	1,5472
	D.	1,5499
	F.	1,5576

Outre ce prisme, nous avons réussi à en tailler un autre qui donna deux images réfractées bien séparées, mais qui, analysées à l'aide d'un prisme de Nicol, étaient toutes deux

des images ordinaires. Il est probable qu'on doit attribuer ce phénomène à ce que la lame épaisse dans laquelle le prisme était taillé était formée de deux lames un peu obliquement superposées. Les valeurs obtenues par ce prisme sont :

	p	42° 51′.	
ω	C.	1,5463	1,5493
	D.	1,5493	1,5526
	F.	1,5570	1,5600

L'image à laquelle se rapporte la dernière colonne des indices étant très-indistincte, il est probable que les premières valeurs sont préférables, d'autant plus qu'elles s'accordent assez avec celles du premier prisme.

26. *Hyposulfate de strontium :* $SrS^2O^6 + 4H^2O$.

Hexagonal : a : c = 1 : 1,5024. (Heeren.)

Caractère optique : négatif. Pouvoir biréfringent très-faible.

Les cristaux étaient parfaitement semblables à ceux du sel de calcium; seulement les tables étaient un peu plus épaisses. Clivage peu prononcé parallèlement à la base.

Les prismes étaient taillés perpendiculairement à l'axe cristallographique; seulement, dans le troisième, les deux images étaient séparées.

	p	58° 28′.	29° 22′.	56° 56′.			Moyenne.
ω	C...	1,5262	1,5273	1,5263			1,5266
	D...	1,5294	1,5302	1,5295			1,5296
	F...	1,5366	1,5378	1,5369			1,5371
ν	C...	»	»	1,5256	d'où	ε C..	1,5232
	D...	»	»	1,5285		D..	1,5252
	F...	»	»	1,5356		F..	1,5312

Des indices anomaux du dernier prisme on déduit de la manière ordinaire les indices extraordinaires, en prenant

dans la formule (2) de l'Introduction $l = 28^\circ\ 28'$. Par suite du faible pouvoir biréfringent, les indices calculés ne peuvent être très-exacts.

27. *Hyposulfate de plomb :* $PbS^2O^6 + 4H^2O$.

Hexagonal : $a : c = 1 : 1,4696$. (Heeren.)
Caractère optique : positif.

Les cristaux limpides étaient formés d'un ou de plusieurs rhomboèdres tronqués par la base. L'angle du rhomboèdre principal est de $111^\circ\ 48'$. Les faces sont douées d'un éclat parfait, mais elles sont presque toutes plus ou moins striées. Il n'y avait pas de clivages distincts.

Les prismes pour les déterminations étaient formés, l'un par deux faces opposées des rhomboèdres correspondants, et les deux autres par une face naturelle de rhomboèdre et une autre taillée à peu près parallèlement à la base. Ainsi les arêtes réfringentes des trois prismes étaient perpendiculaires à l'axe cristallographique. Le premier d'entre eux donne cependant immédiatement les deux indices principaux de réfraction parce qu'il est symétrique par rapport à l'axe cristallographique. Des indices anomaux obtenus sur les deux autres prismes, dont la position était à peu près la même, on déduit les indices extraordinaires à l'aide de la formule ordinaire, où $l = 30^\circ\ 13'$ pour la moyenne des deux prismes.

	p	58° 54'.	60° 37'.	60° 14'.	Moyenne.
ω	C....	1,6290	1,6300	1,6301	1,6295
	D....	1,6346	1,6352	1,6355	1,6351
	F....	1,6476	1,6483	1,6486	1,6481
ε	C....	1,6484	1,6500		1,6492
	D....	1,6529	1,6533		1,6531
	F....	1,6661	1,6670		1,6666

Les indices anomaux à l'aide desquels sont calculés les

indices extraordinaires pour les deux derniers prismes sont

ε	C	1,6346	1,6349
	D	1,6400	1,6403
	F	1,6527	1,6530

28. *Séléniate de zinc :* $ZnSeO^4 + 6H^2O$.

Tétragonal : $a : c = 1 : 1,8949$.
Caractère optique : négatif.

Les cristaux limpides étaient des combinaisons de la base avec plusieurs octaèdres et le prisme tétragonal. L'angle de l'octaèdre principal était de 97° 1'. Clivage parfait suivant la base.

Les prismes furent taillés parallèlement à l'axe cristallographique.

	p	45° 32'.	59° 40'.	Moyenne.
ε	*C*	1,5000	1,5009	1,5004
	D	1,5037	1,5041	1,5039
	F	1,5107	1,5109	1,5108
	G'	1,5161	1,5169	1,5165
ω	*C*	1,5252	1,5259	1,5255
	D	1,5292	1,5291	1,5291
	F	1,5365	1,5369	1,5367
	G'	1,5425	1,5429	1,5427

29. *Séléniate de nickel :* $NiSeO^4 + 6N^2O$.

Tétragonal : $a : c = 1 : 1,8364$.
Caractère optique : négatif.

La forme cristalline était parfaitement semblable à celle du sel de zinc ; les cristaux, un peu aplatis dans la direction de l'axe, se clivaient parfaitement bien suivant la base.

Les prismes furent taillés parallèlement à l'axe cristallographique, de manière à donner immédiatement les deux indices principaux de réfraction.

	p	52° 12′.	67° 0′.	Moyenne.
ε	*C*..........	1,5091	1,5088	1,5089
	D..........	1,5123	1,5127	1,5125
	F..........	1,5200	1,5193	1,5196
	G′..........	1,5261	1,5255	1,5258
ω	*C*..........	1,5356	1,5358	1,5357
	D..........	1,5395	1,5391	1,5393
	F..........	1,5476	1,5471	1,5473
	G′..........	1,5541	1,5537	1,5539

30. *Sulfate de nickel:* $NiSO^4 + 6H^2O$.

Tétragonal: a : *c* = 1 : 1,9062. (Mitscherlich.)
Caractère optique : négatif.

Cristaux volumineux, formes et clivages parfaitement conformes à ceux du séléniate correspondant. L'angle de l'octaèdre principal était de 96° 57′. Les cristaux, ordinairement tabulaires suivant la base, étaient préparés en soumettant une dissolution contenant un grand excès d'acide sulfurique à une lente évaporation à la température ordinaire.

	p	50° 53′,5.	39° 23′,5.	42° 19′,5.	48° 14′,5.	Moyenne.
ε	*C*...	1,4844	»	»	»	1,4844
	D...	1,4873	»	»	»	1,4873
	F...	1,4930	1,4929	»	»	1,4930
ω	*C*...	1,5080	»	1,5074	1,5081	1,5078
	D...	1,5110	»	1,5108	1,5108	1,5109
	F...	1,5175	1,5168	1,5173	1,5173	1,5173
	G′..	1,5230	»	1,5230	1,5223	1,5228

Les deux premiers prismes étaient parallèles à l'axe cristallographique et donnaient ainsi les deux indices principaux; les deux derniers, au contraire, étaient taillés perpendiculairement à l'axe : leur position était cependant telle, qu'elle ne permettait pas de tirer parti des indices anomaux obtenus pour en calculer les indices extraordinaires.

31. *Sulfate de glucine :* $BeSO^4 + 4H^2O$.

Tétragonal: $a : c = 1 : 0,9461$.
Caractère optique : négatif.

Octaèdres incolores de 93°10′,5, dont les angles latéraux étaient tronqués par les faces du prisme carré. Les faces de tous les individus un peu volumineux étaient courbes et peu nettes, de sorte que l'orientation des prismes réfringents par rapport à l'axe cristallographique devenait peu exacte.

A cette circonstance, qui influe seulement sur la détermination des indices extraordinaires, s'en joint une autre qui détermine aussi pour les indices ordinaires des variations assez notables : c'est que tous les cristaux, qui se prêtent par leur grosseur à la taille de prismes, étaient maclés ou formés par agrégation de plusieurs individus.

	p	38° 22′.	42° 20′.	65° 49′.
ε	*C*..........	1,4617	1,4638	1,4595
	D..........	1,4646	1,4666	1,4621
	F..........	1,4704	1,4724	1,4676
ω	*C*..........	1,4684	1,4689	1,4700
	D..........	1,4723	1,4713	1,4725
	F..........	1,4773	1,4778	1,4785

Les deux premiers prismes étaient formés par une face de l'octaèdre polie et couverte d'une plaque de verre, et une autre taillée dans la zone (001) (111). Les indices de réfraction extraordinaire, calculés à l'aide des données moyennes ces deux prismes [pour l de la formule (2) égal à 26°22′,5] sont

$$\varepsilon_C = 1,4367, \quad \varepsilon_D = 1,4391, \quad \varepsilon_F = 1,4450.$$

Pour le dernier prisme, formé par deux faces de l'octaèdre opposées à l'extrémité d'un des axes horizontaux,

et qui cependant étaient polies et couvertes de lames de verre, l est égal à 33°49′, d'où suit :

$$\varepsilon_C = 1,4381, \quad \varepsilon_D = 1,4399, \quad \varepsilon_F = 1,4450.$$

Valeurs moyennes :

ε	*C*.......	1,4374	ω	*C*........	1,4691
	D.......	1,4395		*D*........	1,4720
	F.......	1,4450		*F*........	1,4779

APPENDICE AUX CRISTAUX UNIAXES.

Les sels suivants, dont la déliquescence, le manque de transparence ou enfin le développement peu convenable mirent obstacle à une étude optique complète, ont seulement été soumis à un examen dans le microscope polarisant.

32-34. *Groupe des chlorostannates :*

$$SnCl^4 . RCl^2 + 6H^2O, \quad R = Mn, Ni, Co.$$

Rhomboèdres : 127° - 128° 17′. (M. Jörgensen.)
Caractère optique : positif.
Clivages parfaits, parallèlement au prisme horizontal.

35-39. *Groupe des chloroplatinates :*

$$PtCl^4 . RCl^2 + 6H^2O, \quad R = Mn, Co, Ni, Zn, Cd.$$

Rhomboèdres : 126° 10′ - 127° 32′.
Caractère optique : positif.

Clivages parfaits, parallèlement au prisme.

40. *Bromoplatinate de nickel :* $PtBr^4 . NiBr^2 + 6H^2O$.

Rhomboèdres : 127° 34′.
Caractère optique : positif. Pouvoir biréfringent très-faible.

41-42. *Groupe des chloroplatinates :*

$PtCl^4 RCl^2 + 12 H^2O$, $R = Mg, Mn$.

Rhomboèdres : 113° 40′ - 113° 34′.
Caractère optique : positif.

43-45. *Groupe des bromoplatinates :*

$PtBr^4 . RBr^2 + 12 H^2O$, $M = Mg, Zn, Co$.

Rhomboèdres : 114° 0′ - 114° 12′.
Caractère : positif.

III. — Cristaux biaxes, rhombiques (¹).

46. *Hyposulfate de lithine :* $Li^2S^2O^6 + 2H^2O$.

$a : b : c = 1 : 0,9657 : 0,5779$. (M. Rammelsberg.)

Ce sel, que M. Rammelsberg a récemment décrit (*Poggendorff's Annalen*, t. 128, p. 320), cristallise en prismes (011) allongés, transparents, assez volumineux, dont les arêtes obtuses sont tronquées par les faces (010), et qui sont terminés par les faces du prisme (110).

$011 : 0\bar{1}1 = 61°48'$, $110 : \bar{1}10 = 88°0'$.

Clivage parfait parallèlement au plan (010).

Le plan des axes optiques est parallèle au sens de la longueur du prisme (011) et perpendiculaire au plan (010), dont la normale coïncide avec la bissectrice aiguë. Le caractère est positif.

L'orientation optique est, par suite,

$\mathfrak{a}\underline{\mathfrak{c}}\mathfrak{b}$.

(¹) Par $R : a$, $R : b$, $R : c$, nous désignons chez les cristaux rhombiques les angles que font entre eux les axes cristallographiques et les plans qui bissectent les prismes réfringents.

Les prismes furent taillés parallèlement aux axes cristallographiques *a* ou *b*; les déterminations sont cependant peu exactes, par suite de la déliquescence des cristaux.

Prismes parallèles à l'axe *a*

$$R : a = 0.$$

	p	$40°43',5.$	$58°20'.$	Moyenne.
μ_a	C	1,5459	1,5465	1,5462
	D	1,5484	1,5491	1,5487
	F	1,5545	1,5552	1,5548
ν_a	C	1,5591	1,5622	»
	D	1,5624	1,5653	»
	F	1,5708	1,5734	»
	$R : c$	20°22'	29°10'.	

Prisme parallèle à l'axe *c*

$$R : c = 0°.$$

	p	$35°39'.$
ν_c	C	1,5509
	D	1,5534
	F	1,5602
μ_c	C	1,5565
	D	1,5600
	F	1,5680
	$R : a$	26°11'.

Angle des axes optiques. — L'écartement des axes dans l'huile fut trouvé à l'aide de deux plaques taillées parallèlement à (010).

1. $((AB))_D = 84°13'$; $e = 1,200^{mm}$, $N = 24$.
2. $((AB))_D = 84°6'$; $e = 0,800^{mm}$, $N = 16$.

Du nombre des anneaux noirs on déduit, par la formule (25) de l'Introduction,

$$(\mu_c - \mu_a)_D = 0,0118,$$

d'où, par substitution de la valeur moyenne trouvée pour μ_a,

$$\mu_c \ldots\ldots \quad 1,5605 \text{ pour la raie } D,$$

qui s'accorde assez avec la valeur directement trouvée.

Toutes les valeurs directement trouvées par les trois prismes permettent de calculer, à l'aide de la formule (15) de l'Introduction, les indices inconnus μ_b,

$$\mu_b \ldots \quad 1,5763, \quad 1,5788, \quad 1,5887.$$

On ne doit cependant pas attribuer à ces chiffres une trop grande valeur, puisque la déliquescence des cristaux rendait un peu incertaine l'orientation des prismes, qui joue un rôle important dans les calculs.

De l'écartement des axes dans l'huile $((AB))_D = 84°10'$ résultent les valeurs suivantes pour l'angle apparent et l'angle réel des axes :

$$(AB)_D = 159°49', \quad AB_D = 78°16.$$

	μ_a	μ_b	μ_c
C.........	1,5462	1,5763	1,5565
D.........	1,5487	1,5788	1,5602
F.........	1,5548	1,5887	1,5680

47. *Hyposulfate d'argent* : $Ag^2S^2O^6 + 2H^2O$.

$$a : b : c = 1 : 0,9850 : 0,5802. \text{ (Heeren.)}$$

Prismes incolores dont les arêtes sont tronquées par les faces (100) et (010), et qui sont terminés par des faces de l'octaèdre (111). Les arêtes culminantes obtuses de l'octaèdre sont tronquées par les faces (011).

$$\bar{1}10 : 110 = 90°52', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 61°6'.$$

Clivages parfaits parallèlement aux faces du prisme (110).

Le plan des axes optiques coïncide avec le plan des

axes cristallographiques *ab*; la bissectrice aiguë est parallèle à l'axe *a*; le caractère est négatif.

L'orientation optique est, par suite,

$$\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{c}\mathfrak{b}.$$

Les prismes réfringents, formés par des faces naturelles, brillantes, étaient parallèles aux axes cristallographiques *a* ou *c*, de sorte qu'ils donnèrent immédiatement les deux indices μ_a et μ_c; ceux qui étaient parallèles à l'axe *a* étaient en même temps symétriques par rapport à l'axe *b*; la bissectrice des prismes coïncide ainsi avec *b*, d'où il résulte que l'image réfractée, dont le plan d'oscillation est normal à l'arête réfringente, donne les indices μ_b.

Prismes parallèles à l'axe *c*.

	p	45°26′ (¹).	44°34′.	Moyenne.
ν_c	*C*......	1,6552	1,6321	»
	F......	1,6709	1,6453	»
μ_c	*C*......	1,6571	1,6576	1,6573
	F......	1,6743	1,6753	1,6748
	R : *b*....	22°43′	67°43′	

Les deux prismes étaient formés d'une face du prisme (110), tandis que l'autre face était pour le premier prisme une face (100), pour le second (010).

Prismes parallèles à l'axe *a*, symétriques par rapport à *b*.

	p	60°51′.	60°54′.	Moyenne.
μ_a	*C*......	1,6271	1,6271	1,6271
	F......	1,6409	1,6399	1,6404
μ_b	*C*......	1,6601	1,6601	1,6601
	F......	1,6775	1,6771	1,6773

Les prismes étaient formés des faces 011 - 0$\bar{1}$1, situées à l'extrémité de l'axe *b*.

(¹) Les valeurs citées ici sont les moyennes obtenues sur deux prismes dont les données s'accordaient parfaitement.

Des indices anomaux ν_c on déduit, à l'aide de la formule (15) de l'Introduction, les deux indices principaux, μ_b et μ_a, savoir :

μ_b......	1,6601	1,6764	pour les raies C et F,
μ_a......	1,6275	1,6403	

qui s'accordent parfaitement avec les valeurs directement trouvées.

L'angle des axes optiques ne fut pas déterminé directement. Nous avons seulement mesuré l'angle que font entre eux les axes dans l'huile en sortant des faces du prisme (110).

1er prisme.....	$((A_1B_1)) = 23°27'$	pour la lumière blanche.
2e prisme.....	$((A_1B_1)) = 23°15'$	

L'angle des axes, soit apparent, soit réel, calculé au moyen des indices de réfraction, est

$$(AB)_C = 56°48', \quad (AB)_F = 47°59',$$
$$AB_C = 33°21', \quad AB_F = 28°6'.$$

Les valeurs moyennes pour les indices de réfraction :

	μ_a	μ_b	μ_c
C.........	1,6272	1,6601	1,6573
F.........	1,6404	1,6770	1,6748

48. *Sulfate de potasse* : K^2SO^4.

$a : b : c = 1 : 0,7464 : 0,5727$. (MITSCHERLICH.)

Les cristaux allongés, soit parallèlement à l'axe b, soit suivant l'axe c, avaient les formes connues. Ils étaient souvent aplatis suivant (100).

$$110 : 1\bar{1}0 = 106°32', \quad 101 : 10\bar{1} = 120°24'.$$

Les clivages parallèles aux faces (100) et (010) ne sont pas très-prononcés.

Le plan des axes optiques est parallèle au plan (001); la bissectrice aiguë coïncide avec l'axe cristallographique *b*; le caractère est positif.

L'orientation optique est, par suite, représentée par

$$\mathfrak{a}\underline{\mathfrak{c}}\mathfrak{b}.$$

Les prismes sont taillés et couverts de lames de verre, à l'exception des deux premiers.

Prismes parallèles à l'axe *b* :

	p	60° 22'.	60° 11'.	64° 7'.
μ_b	C......	1,4960	1,4965	1,4960
	D......	1,4984	»	1,4981
	F......	1,5032	1,5029	1,5030

Les deux premiers prismes étaient formés de faces naturelles de la zone (100), ($\bar{1}$01).

Prismes parallèles à l'axe *c* :

	p	61° 34'.	34° 25'.
μ_e	C..............	1,4926	1,4933
	D..............	1,4946	1,4948
	F..............	1,4991	1,4997
	G'..............	»	1,5038

Prisme parallèle à l'axe *c* et symétrique par rapport à l'axe *b* :

	p	63° 50.
μ_c	C................	1,4924
	D................	1,4944
	F................	1,4989
μ_b	C................	1,4951
	D................	1,4974
	F................	1,5020

Angle des axes optiques. — Les plaques furent taillées parallèlement, soit aux faces (100), et perpendiculairement à la bissectrice obtuse, soit au plan (010).

1re plaque... $((A'B)) = 115°40'$, $e' = 0,750$, $N' = 3,5$.
2e » ... $((A'B)) = 115°35'$, $e' = 1,025$, $N' = 4,75$.
4e » ... $((AB))_D = 68°10'$, $e = 1,295$, $N = 2,75$.

La valeur moyenne pour l'angle obtus entre les axes dans l'huile $((A'B)) = 115°37'$ donne, pour l'angle réel,

$$AB = 67°28',$$

tandis que $((AB))_D = 68°10'$ donne

$$AB_D = 66°40'.$$

N'ayant aucune raison de préférer quelqu'une des observations aux autres, nous prenons, pour les calculs, la valeur moyenne

$$AB = 67°4'.$$

Du nombre des anneaux noirs observés autour des bissectrices on déduit, pour les plaques 1 et 2,

$$(\mu_b - \mu_c)_D = 0,00274,$$

d'où, en substituant, pour μ_b, la valeur trouvée par les prismes,

$$\mu_c = 1,4953, \text{ pour la raie } D.$$

La troisième plaque donne, au contraire,

$$(\mu_c - \mu_a)_D = 0,00125,$$

d'où l'on déduit

$$\mu_a = 1,4933, \text{ pour la raie } D.$$

De l'angle des axes optiques, en combinaison avec les indices μ_b et μ_c, directement trouvés, on déduit

	C	D	F
μ_a	1,4911	1,4932	1,4976

dont la valeur, pour la raie D, coïncide avec le chiffre ci-dessus trouvé.

Valeurs moyennes :

$$AB = 67^\circ 4' \quad \text{et} \quad (AB) = 111^\circ 19'.$$

	μ_a	μ_b	μ_c
C.........	1,4911	1,4959	1,4928
D.........	1,4932	1,4980	1,4946
F.........	1,4976	1,5029	1,4992

De Senarmont a antérieurement trouvé

$$\beta = 1,494, \quad AB = 66^\circ 54'.$$

M. Des Cloizeaux trouva, pour les rayons jaunes,

$$\alpha = 1,4970, \quad \beta = 1,4935, \quad \gamma = 1,4920,$$

d'où l'on calcule

$$AB = 66^\circ 30', \quad (AB) = 109^\circ 57',$$

tandis qu'il trouva $(AB) = 107 - 108^\circ$ et quelquefois 109 degrés (*Annales des Mines*, 5e série, t. XIV, p. 359). Plus tard ce savant trouva $(AB) = 110^\circ 15' - 110^\circ 26'$ pour les parties rouge et bleue du spectre (*Mémoires des Savants étrangers*, t. XVIII, p. 608).

49. *Séléniate de potasse :* K^2SeO^4.

$a : b : c = 1 : 0,7296 : 0,5724$. (MITSCHERLICH.)

Les cristaux, parfaitement semblables à ceux du sulfate, se clivent parallèlement aux faces (010) et (100).

$$101 : \bar{1}01 = 59^\circ 35', \quad 2\bar{1}0 : 210 = 68^\circ 12'.$$

Le plan des axes optiques est parallèle au plan cristallographique (001), la bissectrice parallèle à l'axe *b*, le caractère positif. Par suite, l'orientation optique est

$$\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}\mathfrak{b}.$$

Les prismes furent tous taillés parallèlement à l'axe *b*.

	p	67°45.	42°45′.	69°29′.	65°0′.
ν_b	C......	1,5365	1,5323	»	1,5354
	D......	1,5393	1,5353	1,5379	1,5384
	F......	1,5466	1,5419	»	1,5455
μ_b	C......	1,5431	1,5412	»	1,5423
	D......	1,5460	1,5442	1,5449	1,5451
	F......	1,5534	1,5511	»	1,5523
	$R:c$....	26°20′	81°35′	42°17′,5	32°30′

A l'aide de la formule (15) de l'Introduction, on déduit les indices principaux inconnus μ_a et μ_c des valeurs trouvées pour ν_a et pour μ_b. De cette manière, on obtient

μ_c...	1,5373	1,5402	1,5475
μ_a...	1,5323	1,5353	1,5419

Angle des axes optiques. — Les plaques taillées parallèlement au plan (100) étaient normales à la bissectrice de l'angle *obtus*.

L'écartement des axes dans l'huile fut trouvé :

1re plaque... $((A'B))_D = 110°47'$, $e' = 1,095$, $N' = 10,5$,
2e plaque... $((A'B))_D = 111°5'$, $e' = 0,485$, $N' = 4,5$.

La deuxième plaque était un peu oblique à la bissectrice.

L'angle que font les axes dans l'huile, vus au travers des faces du prisme (110), fut trouvé égal à 77°1′. Par la formule

$$n \sin\left[\tfrac{1}{2}((A_1B_1)) \div (b:110)\right] = \mu_b \sin\left[\tfrac{1}{2}AB - (b:110)\right],$$

où n représente l'indice de l'huile, $((A_1B_1))$ l'angle observé $= 77°1'$, AB l'angle réel et $b:110 = 36°44'$, on trouve

$$AB_D = 76°50'.$$

Du nombre des anneaux autour de la bissectrice on obtient, par la formule (25) de l'Introduction,

$$(\mu_b - \mu_c)_D = 0,0056,$$

d'où, par substitution de la valeur trouvée pour μ_b,

$$\mu_c = 1{,}5394, \text{ pour la raie } D.$$

De l'angle des axes observés on déduit, à l'aide de la valeur μ_c précédente et de μ_b directement observé,

$$\mu_a = 1{,}5360, \text{ pour la raie } D.$$

Les μ_a et μ_c calculés de cette manière s'accordent assez avec les valeurs déduites des indices anomaux.

	μ_a	μ_b	μ_c
C.........	1,5323	1,5422	1,5373
D........	1,5353	1,5450	1,5402
F.........	1,5417	1,5523	1,5475

De la plaque 1 et du prisme on obtient les valeurs moyennes

$$(AB)_D = 145^\circ 52',$$
$$AB = 76^\circ 40'.$$

50. *Chromate de potasse :* K^2CrO^4.

$a : b : c = 1 : 0{,}7297 : 0{,}5695$. (Mitscherlich.)

Les cristaux ressemblaient parfaitement à ceux du sulfate :

$$110 : \bar{1}10 = 72^\circ 14', \quad 101 : \bar{1}01 = 59^\circ 19'.$$

Le plan des axes optiques est normal au prisme 110, la bissectrice parallèle à l'axe a, le caractère est négatif.

L'orientation optique est, par suite,

$\underline{\mathfrak{a}}\,\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}$.

Les cristaux peu volumineux étaient seuls transparents, de sorte que des prismes réfringents, taillés sur de petits cristaux allongés dans la direction de l'axe vertical, ne purent donner des spectres nets, ni être orientés exactement.

Par cette cause, il était impossible de tirer profit des indices anomaux pour la détermination des deux indices qui n'étaient pas donnés immédiatement par des prismes.

Les valeurs moyennes des déterminations peu concordantes obtenues sur cinq prismes parallèles sont

	C	D	F
$\beta = \mu_c$	1,7131	1,7254	1,7703

Ces chiffres doivent toutefois être considérés comme valeurs approximatives.

L'angle des axes optiques fut déterminé par l'observation de l'écartement dans l'huile des axes émergents des faces du prisme (110).

$$1^{er}\text{ prisme}\ldots\ldots\quad ((A_1B_1)) = 40°51',$$
$$2^{e}\text{ prisme}\ldots\ldots\quad ((A_1B_1)) = 40°45'.$$

Par la formule

$$n \sin i = \mu_c \sin[(110 : a) - \tfrac{1}{2} AB],$$

où i désigne l'angle compris entre la face de l'émergence et l'axe optique, savoir $110 : A_1 = 33°16$, n l'indice de réfraction de l'huile, et $110 : a = 53°40'$, on obtient, pour l'angle réel et apparent,

$$AB = 51°40,$$
$$(AB) = 97°30'.$$

De Senarmont a antérieurement trouvé

$$\beta = 1,722, \quad AB = 49°32' \quad \text{et} \quad (AB) = 92°20'$$

(*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII); MM. Grailich et von Lang : $(AB) = 92°0'\ \rho > \nu$ (*Sitzungsberichte der K. K. Academie,* t. XXVII, p. 22).

M. Des Cloizeaux trouva

$$(AB)_r = 105°0', \quad (AB)_\nu = 94°40'$$

(*Annales des Mines,* 5e série, t. XIV, p. 380).

51. *Séléniate de glucine :* $BeSeO^4 + 4H^2O$.

$a : b : c = 1 : 0,9602 : 0,9027.$

Les cristaux étaient des combinaisons de deux prismes (011) et (101), allongés dans le sens de la longueur du prisme (011). Les faces, douées d'un éclat parfait, étaient cependant courbes, notamment celles du prisme (101). Les cristaux, un peu volumineux, étaient formés par la réunion de plusieurs individus, de sorte que la détermination exacte des indices de réfraction était difficile :

$011 : 01\bar{1} = 93°32'$, $101 : 10\bar{1} = 95°51'$.

Le plan des axes optiques est parallèle au prisme (011), la bissectrice coïncide avec l'axe *c*. Le caractère est négatif.

L'orientation optique est, par suite,

$\mathfrak{c}\mathfrak{b}\underline{\mathfrak{a}}$.

Les prismes étaient taillés et couverts de lames de verre.

Prismes parallèles à l'axe cristallographique *a* :

	p	44°19'.	42°'35.	42°0'.	61°30'.	38°25.
ν_a	*C*...	1,4919	1,4932	1,4928	1,4651	1,4716
	D...	1,4949	1,4962	1,4959	1,4678	1,4748
	F...	1,5029	1,5036	1,5034	1,4743	1,4809
μ_a	*C*...	1,4986	1,4996	1,4997	1,4981	1,5002
	D...	1,5024	1,5032	1,5031	1,5013	1,5036
	F..	1,5097	1,5106	1,5104	1,5087	1,5113
R : *b*...		21°3',5	21°55',5	22°13'	73°58'	62°25',5.

Les trois premiers prismes étaient taillés de la même manière, de sorte que leurs orientations fussent à peu près identiques. Ils étaient formés d'une face parallèle à la face (011) et d'une autre taillée sur l'arête $011-01\bar{1}$, à l'extrémité de l'axe *b*.

Les deux derniers prismes étaient formés d'une face 011

et d'une autre taillée sur l'arête $011-0\bar{1}1$, à l'extrémité de l'axe c.

Prismes parallèles à l'axe b :

	p	42°29',5.	41°5'.	Moyenne.
μ_b	C	1,4978	1,4965	1,4971
	D	1,5011	1,5000	1,5005
	F	1,5089	1,5079	1,5084

L'orientation de ces prismes, par rapport aux axes cristallographiques a et c, n'était pas établie assez exactement pour permettre de faire usage des indices anomaux.

Angle des axes optiques. — Deux plaques taillées parallèlement au plan cristallographique (001) donnèrent, pour l'angle apparent :

1re plaque... $(AB) = 40°44'$,
2e plaque... $(AB) = 40°41',5$, $e = 0,820^{mm}$, $N = 2,75$.

Du nombre des anneaux autour de la bissectrice on déduit

$$(\mu_a - \mu_b)_D = 0,0020,$$

d'où, en substituant, pour μ_a, la valeur moyenne des déterminations,

$$\mu_b = 1,5007 \text{ pour la raie } D,$$

qui s'accorde parfaitement avec la valeur directement observée.

Des indices anomaux ν_a on calcule, par la formule connue, les valeurs pour μ_b et μ_c, savoir :

μ_b	1,4977	1,5009	1,5085
μ_c	1,4634	1,4663	1,4725

dont celles dérivées pour μ_b s'accordent parfaitement avec les chiffres directement déterminés par les prismes parallèles à l'axe b.

D'un autre côté on peut aussi, à l'aide de la même for-

mule, déduire les indices de réfraction μ_c des ν_a, en combinaison avec les μ_b directement observés; on obtient alors

$$\mu_c\ldots \quad 1{,}4643 \quad 1{,}4665 \quad 1{,}4726$$

qui s'accordent d'une manière satisfaisante avec les valeurs déduites ci-dessus des indices anomaux ν_a seuls.

Les moyennes de toutes les recherches sont :

	μ_a	μ_b	μ_c
C........	1,4992	1,4973	1,4639
D........	1,5027	1,5007	1,4664
F........	1,5101	1,5084	1,4725

$$(AB) = 40°43'.$$
$$AB = 26°48'.$$

52. *Chromate de magnésie :* $MgCrO^4 + 4H^2O$.

$a : b : c = 1 : 0{,}9901 : 0{,}5735$. (M. Murmann.)

Les cristaux ressemblaient parfaitement à ceux du sulfate, savoir, des prismes allongés, à peu près rectangulaires, dont les arêtes aiguës sont tronquées par les faces (100); le sommet des prismes était formé par des faces de l'octaèdre (111), ordinairement développé comme tétraèdre. Clivages parfaits parallèlement à (100).

Le plan des axes optiques est parallèle au plan (001); la bissectrice coïncide avec l'axe a; le caractère est négatif.

L'orientation optique est, par suite,

$$\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{c}\mathfrak{b}.$$

Les prismes furent taillés et couverts de lames de verre; ils étaient parallèles au prisme naturel (110). Les résultats des déterminations ne doivent être considérés que comme approximatifs, par suite de la petitesse et de la transparence très-imparfaite des cristaux.

	p	40° 50′. 39° 41′.	36° 22′.
ν_c	C.........	1,5215	1,5525
	D.........	1,5289	»
μ_c	C.........	1,5415	1,5415
	D.........	1,5500	»
	R : a.....	24° 35′	62° 54′.

Les prismes étaient formés d'une face parallèle à 110, et d'une autre taillée, pour les deux premiers prismes, à peu près normalement, et pour le dernier parallèlement à la direction du clivage.

Les indices anomaux, substitués dans la formule connue, donnent les indices de réfraction μ_a et μ_b :

$$\left.\begin{array}{l}\mu_a = 1,5131\\ \mu_b = 1,5633\end{array}\right\}\text{ pour la raie } C.$$

D'autre part, on peut déduire de l'angle des axes optiques en combinaison avec les μ_c et les ν_c des deux premiers prismes les valeurs

$$\left.\begin{array}{l}\mu_a = 1,5211\\ \mu_b = 1,5680\end{array}\right\}\text{ pour la raie } D.$$

Écartement des axes optiques dans l'huile :

1re plaque....... $((AB)) = 80°.24'$
2e plaque....... $((AB)) = 80.30.$

La dispersion des axes est très-énergique : $\rho < \nu$.

	Moyenne.		
	μ_a	μ_b	μ_c
C.........	1,5131	1,5633	1,5415
D.........	1,5211	1,5680	1,5500

$(AB) = 143°\ 6'$,
$AB = 75° 28.$

MM. Grailich et von Lang trouvèrent $(AB) = c\ 70^\circ$, et $\rho < \nu$. (*Sitzungsberichte der K.K. Academie,* t. XXVII, p. 25.)

53. *Sulfate de magnésie :* $MgSO^4 + 7H^2O$.

$a : b : c = 1 : 0{,}9901 : 0{,}5709$. (Brooke.)

Les cristaux étaient des combinaisons connues (110), (100), (111), (011). L'octaèdre était généralement soumis à l'hémiédrie tétraédrique. Clivages parfaits suivant le plan (100) :

$$110 : \bar{1}10 = 89^\circ 26', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 56^\circ 56'.$$

Le plan des axes optiques est parallèle aux axes cristallographiques a et b, dont le premier coïncide avec la bissectrice aiguë. Le caractère est négatif. L'orientation optique est

$$\underline{\mathfrak{a}}\,\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}.$$

Les prismes réfringents furent tous taillés parallèlement à l'axe c; leur orientation, par rapport aux axes cristallographiques a et b, fut déterminée par la mesure des angles que faisaient les faces taillées avec les faces du prisme naturel (110).

	p	47° 53.	70° 59'.	56° 36'.	59° 47'.5.	42° 31'.	49° 12'.	60° 33'.5.
ν_c	*C*..	1,4313	1,4309	1,4320	1,4499	1,4524	1,4541	1,4566
	D..	1,4331	1,4331	1,4340	1,4523	1,4551	1,4565	0,4591
	F..	1,4383	1,4380	1,4388	1,4574	1,4602	1,4615	1,4644
μ_c	*C*..	1,4533	1,4532	1,4536	1,4538	1,4524	1,4523	1,4530
	D..	1,4562	1,4556	1,4551	1,4560	1,4551	1,4546	1,4554
	F..	1,4612	1,4611	1,4604	1,4614	1,4602	1,4602	1,4609
R :	*a*..	0° 47'	9° 13.5'	16° 25'	56° 11'	65° 58.5'	69° 19'	75° 0'.

Les indices anomaux du premier des prismes, dont la bissectrice coïncide presque avec l'axe a, doivent être près de devenir égaux aux indices μ_a, donnés soit par le calcul, soit directement par le prisme suivant.

Prisme parallèle à l'axe c et symétrique par rapport à l'axe a :

		p	73° 3'.
$\nu_c = \mu_a$	C	....	1,4303
	D	....	1,4324
	F	....	1,4373
μ_c	C	....	1,4527
	D	....	1,4552
	F	....	1,4607

Prisme parallèle à c et symétrique à l'axe b :

		p	49° 13'.
μ_c	C	....	1,4533
	D	....	1,4553
$\nu_c = \mu_b$	C	....	1,4589
	D	....	1,4611

Angle des axes optiques. — Sept plaques taillées parallèlement à la direction du clivage donnèrent, pour l'angle apparent,

$$(AB) = 78°30', 78°26', 78°23', 78°15', 78°15', 78°11, 78°9'.$$

La *valeur moyenne* est

$$(AB) = 78°18'.$$

Une des plaques, dont l'épaisseur $e = 0,865^{mm}$, montra huit anneaux noirs; puisque la plaque était parallèle aux axes b et c, on obtient de ces données $(\mu_b - \mu_c)_D = 0,0055$, d'où l'on déduit, à l'aide de la valeur moyenne des déterminations de μ_c,

$$\mu_b = 1,4609,$$

qui s'accorde parfaitement avec le chiffre directement trouvé sur le dernier prisme.

Des indices anomaux ν_c on déduit, par la formule ordinaire, les deux indices μ_a et μ_b :

	C	D	F
μ_a	1,4307	1,4325	1,4374
μ_b	1,4577	1,4605	1,4657

Ces valeurs s'accordent assez avec celles qui sont données directement par les deux derniers prismes.

Les moyennes de toutes les observations sont :

	μ_a	μ_b	μ_c
C.......	1,4305	1,4583	1,4530
D.......	1,4325	1,4608	1,4554
F.......	1,4374	1,4657	1,4607

$$(AB) = 78^\circ 18',$$

d'où

$$AB = 51^\circ 25'.$$

De Senarmont a trouvé, antérieurement,

$$(AB) = 56^\circ 56',\ AB = 38^\circ 14',\ \beta = 1,454 \text{ à } 1,459.$$

(*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII.)
M. Miller,

$$\beta = 1,4817,\ (AB) = 79^\circ 2',\ AB = 50^\circ 52'.$$

M. Des Cloizeaux (*Annales des Mines*, 5e série, t. XIV, p. 375), a obtenu

$$(AB)_r = 77^\circ 59' \text{-} 78^\circ 11' \quad \text{et} \quad (AB)_v = 77^\circ 43' \text{-} 78^\circ 3',$$

tandis que MM. Grailich et von Lang ont donné

$$(AB) = 56^\circ 50' \quad \text{et} \quad v > \rho.$$

(*Sitzungsberichte der K. K. Academie*, t. XXVII, p. 23.)

54. *Sulfate de zinc* : $ZnSO^4 + 7H^2O$.

$$a : b : c = 1 : 0,9804 : 0,5631. \quad \text{(Brooke.)}$$

Mêmes cristaux que pour le sel de magnésie ; seulement l'octaèdre a plus souvent toutes ses faces développées.

$$110 : 1\bar{1}0 = 91^\circ 7', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 59^\circ 44'.$$

Clivage parfait suivant (100).

Le plan des axes optiques est normal au prisme (110) ;

l'axe cristallographique a coïncide avec la bissectrice; le caractère est négatif. L'orientation optique est, par suite,

$$\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{c}\mathfrak{b}.$$

Les prismes furent tous taillés parallèlement à l'axe c.

		p	78° 11'.	49° 56'.	40° 16'.	68° 27',5.
μ_c		C....	1,4770	1,4783	1,4775	1,4776
		D....	1,4797	1,4807	1,4800	1,4802
		F....	1,4855	1,4867	1,4858	1,4860
ν_c		C....	1,4807	1,4783	1,4756	1,4552
		D....	1,4833	1,4807	1,4778	1,4576
		F....	1,4893	1,4867	1,4846	1,4630
$R : a$....			83° 32'	69° 25'	64° 35'	10° 12'

Sur le deuxième prisme, les deux images réfractées coïncidèrent dans la position de la déviation minima.

L'orientation des prismes, par rapport aux axes a et b, fut déterminée à l'aide des faces du prisme vertical.

Angle apparent des axes optiques, déterminé à l'aide de deux plaques taillées parallèlement à (100) :

1re plaque..... $(AB) = 70°58'$
2e plaque..... $(AB) = 71\ 08.$

De tous les indices anomaux ν_c, on calcule par la formule (15) la valeur des deux indices principaux de réfraction μ_a et μ_b, tandis que les μ_c sont trouvés directement.

Les résultats des déterminations sont :

	μ_a	μ_b	μ_c
C.......	1,4544	1,4812	1,4776
D.......	1,4568	1,4836	1,4801
F.......	1,4620	1,4897	1,4860

De l'angle apparent $(AB) = 71°3'$, on obtient

$$AB = 46° 14'.$$

La dispersion des axes optiques est très-faible.

De Senarmont a donné (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII) :

$$\beta = 1,483\text{-}1,486, \quad (AB) = 64^\circ 18' \quad \text{et} \quad AB = 44^\circ 2'.$$

M. Des Cloizeaux (*Annales des Mines*, 5e série, t. XIV, p. 376), a observé :

$$(AB)_D = 70^\circ 23', \quad (AB)_\nu = 70^\circ 6' \quad \text{et} \quad \rho > \nu,$$

tandis que MM. Grailich et von Lang ont trouvé, autrefois,

$$\rho < \nu.$$

(*Sitzungsberichte der K. K. Academie*, t. XXVII, p. 24.)

55. *Sulfate de nickel :* $NiSO^4 + 7H^2O$.

$a : b : c = 1 : 0,9815 : 0,5656$. (M. Marignac.)

Cristaux dont les formes principales sont parfaitement semblables à celles des deux sels précédents. Clivages parfaits suivant (100).

$$110 : \bar{1}10 = 91^\circ 04', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 59^\circ 54'.$$

L'orientation optique est analogue à celle des sels de magnésie et de zinc, savoir :

$$\underline{\mathfrak{a}}\,\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}.$$

Les prismes étaient taillés parallèlement à l'axe vertical *c*.

		p	68°58′.	71°22′.	37°18′.	71°22′.
μ_c	*D*..		1,4887	1,4886	1,4893	1,4887
	F..		1,4952	1,4948	1,4949	1,4949
ν_c	*D*..		1,4910	1,4911	1,4801	1,4672
	F..		1,4972	1,4972	1,4853	1,4737
R : *a*..			78°57′	80°9′	45°31′	8°47′

Les indices anomaux ν_e donnent, à l'aide de la formule connue, les deux indices principaux μ_a et μ_b.

L'angle apparent des axes optiques est :

$$1^{re}\text{ plaque}\ldots\ldots\quad (AB) = 64^\circ.16'$$
$$2^e\ \text{»}\ \ldots\ldots\quad (AB) = 64.29$$
$$3^e\ \text{»}\ \ldots\ldots\quad (AB) = 64.20$$

Les valeurs moyennes des déterminations sont

	μ_a	μ_b	μ_c
D........	1,4669	1,4921	1,4888
F.........	1,4729	1,4981	1,4949

$$(AB) = 64^\circ 22',$$

d'où

$$AB = 41^\circ 56'.$$

Brewster a antérieurement trouvé

$$AB = 42^\circ 4'.$$

M. von Lang (*Sitzungsberichte*, t. XXXI, p. 99), a donné

$$(AB) = 64^\circ 12', \quad \rho > \upsilon,$$

et l'indice moyen

$$\beta = 1,4660, \quad 1,4672, \quad 1,4700,$$

(pour les raies rouge, jaune et verte). Ces valeurs sont de beaucoup inférieures à celles que nous avons obtenues sur un assez grand nombre de prismes.

M. Des Cloizeaux (*Annales des Mines*, 5e série, t. XIV, p. 376) a obtenu

$$(AB)_r = 64^\circ 24' \quad \text{et} \quad (AB)_\upsilon = 63^\circ 45'.$$

56. *Séléniate de cadmium* [1] : $CdSeO^4 + 2H^2O$.

$$a : b : c = 1 : 0,9753 : 0,8764.$$

Petites tables (100), latéralement terminées par des faces

---

[1] La description cristallographique de ce sel se trouve dans *Krystallografisk kemiske Undersögelser over de selensure Salte*, par M. Topsöe; Copenhague, 1870.

de l'octaèdre (111) et du prisme horizontal (021). Clivage très-peu prononcé suivant (100).

Le plan des axes optiques est normal aux faces (100), et parallèle à l'arête horizontale $02\bar{1} : 021$; la bissectrice obtuse coïncide avec l'axe a; le caractère dans l'angle obtus est positif. L'orientation optique est, par suite,

$$\mathfrak{c}\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{b}.$$

Par suite de la petitesse et du développement tabulaires des cristaux, nous avons dû nous restreindre à la mesure de l'écartement des axes autour de la bissectrice obtuse dans l'huile.

1re plaque....	$((A'B)) =$	131°06'	$e' = 0,525$	$N' = 8,0$
2e »	$((A'B)) = c$	133.12	$e' = 0,765$	$N' = 11,5$
3e »	$((A'B)) =$	130.58	»	»
4e »	$((A'B)) = c$	131.08	»	»

Les plaques 2 et 4 ne donnent que des valeurs approximatives; nous prenons comme la valeur la plus vraisemblable, pour l'angle obtus des axes dans l'huile, la moyenne des deux autres plaques,

$$((A'B)) = 131^\circ 2'.$$

Les axes ne peuvent émerger dans l'air par les faces (100). Les observations du nombre des anneaux noirs donnent, par la formule ordinaire,

$$\mu_c - \mu_b = 0,0089 \text{ pour la raie } D.$$

57. *Séléniate de manganèse :* $MnSeO^4 + 2H^2O$.

$$a : b : c = 1 : 0,9959 : 0,8849.$$

Les cristaux [1] sont parfaitement semblables à ceux

---

[1] Voir les *Recherches cristallographiques et chimiques sur les séléniates*, citées ci-dessus.

du sel précédent, sauf que les faces (021) ne se trouvent pas ici.

Clivage à peine perceptible parallèlement à (100).

L'orientation optique est, comme dans le sel de cadmium,

$$c\underline{a}b.$$

L'angle obtus des axes optiques, dans l'huile de cannelle, fut déterminé par des plaques parallèles aux faces (100).

1re plaque.. $[[A'B]] = 118°42'$ $c' = 0,545$ $N' = 11,5.$
2e » .. $[[A'B]] = 118°25'$ $c' = 0,530$ $N' = 11.$

De l'angle des axes dans l'huile de cannelle on déduit, pour l'angle obtus dans l'huile ordinaire,

$$((A'B)) = 139°30'.$$

L'émergence des axes autour de la bissectrice obtuse dans l'air est, par suite, impossible.

Du nombre des anneaux noirs autour de la bissectrice obtuse, on obtient

$$\mu_c - \mu_b = 0,0123 \text{ pour la raie } D.$$

58. *Bitartrate d'ammoniaque :* $NH^4.H.C^4H^4O^6$.

$a : b : c = 1 : 0,7086 : 0,6933$. (De la Provostaye.)

Prismes allongés (110) cannelés ou striés verticalement, dont les arêtes obtuses sont tronquées par une série de faces, savoir : les prismes (210) et (310) et la forme (100). Ils sont terminés par des faces du prisme horizontal (101) et de l'octaèdre primitif (111). Les cristaux sont limpides, à éclat parfait ; cependant, par suite de la cannelure verticale, les faces terminales seules donnent des images réfléchies nettes. Clivage parfait suivant le plan (010).

$$110 : \bar{1}10 = 70°38', \quad 101 : \bar{1}01 = 69°28'.$$

Le plan des axes optiques est parallèle aux faces du prisme (110) et perpendiculaire au plan (100), dont la normale coïncide avec la bissectrice aiguë. Le caractère est négatif. L'orientation est

$\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{bc}$.

Les prismes réfringents furent taillés parallèlement soit à l'axe c soit à l'axe b.

Prismes parallèles à l'axe c.

	p	70° 12',5.	32° 29',5.	34° 39',5.	53° 35'.	56° 7',5.
ν_c	C.....	1,5582	1,5526	1,5545	1,5280	1,5244
	D.....	1,5616	1,5554	1,5575	1,5309	1,5271
	F.....	1,5698	1,5638	1,5658	1,5378	1,5338
μ_c	C.....	1,5851	1,5852	1,5873	1,5880	1,5868
	D.....	1,5921	1,5897	1,5914	1,5921	1,5907
	F.....	1,6011	1,5978	1,6002	1,6012	1,5998
	$R:a$...	88° 45'	73° 45'	72° 40'	26° 48'	28° 4'

L'orientation des prismes fut déterminée à l'aide des faces naturelles des prismes (110).

Prismes parallèles à l'axe cristallographique b.

	p	70° 21'.	54° 59'.
μ_b	C.............	1,5579	1,5576
	F.............	1,5696	1,5690
ν_b	C.............	1,5785	1,5710
	F.............	1,5907	1,5830
	R : a........	69°54'	62°30'

Écartement des axes optiques dans l'huile déterminé à l'aide de plaques taillées parallèlement à (100) :

1re plaque... $((AB)) = 86°.4'$ $e = 0,655$ $N = 32$
2e » ... $((AB)) = 86.0$ $e = 0,500$ $N = 25$
3e » ... $((AB)) = 86.3$.

Les indices, soit principaux, soit anomaux, obtenus direc-

tement par les prismes, ont servi de la manière suivante à la détermination des valeurs définitives des indices principaux.

Les μ_b des deux derniers prismes, et les ν_c de la première série des prismes, donnent par la formule (15)

	C	D	F
μ_b	1,5577	(1,5608)	1,5689
μ_a	1,5153	(1,5188)	1,5277

où les valeurs, pour la raie D, ont été calculées par interpolation.

Le nombre des anneaux observés dans les plaques donne la différence $(\mu_c - \mu_b)_D = 0,0290$, d'où résulte, par substitution de la valeur trouvée pour μ_c,

$$\mu_b = 1,5620 \text{ pour la raie } D.$$

Cette valeur s'accorde assez avec celle obtenue ci-dessus par interpolation.

Les μ_b en combinaison avec les ν_b donnent ensuite :

	C	F
μ_a	1,5184	1,5280
μ_b	1,5868	1,5995

Les μ_a s'accordent assez avec les valeurs déduites des μ_b et ν_c, tandis que les μ_c s'accordent avec les moyennes des valeurs directement trouvées pour μ_c.

Les moyennes de toutes les déterminations sont :

	μ_a	μ_b	μ_c
C.............	1,5168	1,5577	1,5861
D.............	1,5188	1,5614	1,5910
B.............	1,5279	1,5689	1,6000

$$((AB)) = 86^\circ 2'$$

donne l'angle réel

$$AB_D = 79^\circ 54'.$$

Les axes optiques ne peuvent sortir dans l'air.

M. von Lang a antérieurement trouvé

$$((AB)) = 85°20' \quad \text{et} \quad \rho > v.$$

(*Sitzungsberichte*, t. LV.)

59. *Tartrate d'antimoine et d'ammoniaque* (émétique d'ammoniaque) : $2(NH^4.SbO.C^4H^4O^6) + H^2O$.

$a : b : c = 1 : 0,9259 : 0,8261$. (De la Provostaye.)

Tétraèdres dont l'arête aiguë, de 63° 18', est tronquée par les faces (100) et dont les angles trièdres sont tronqués par des faces peu développées du tétraèdre inverse et du prisme horizontal (011).

Clivage parfait parallèlement au plan (100).

Le plan des axes optiques est parallèle aux axes cristallographiques b et c, et l'axe c coïncide avec la bissectrice aiguë. Le caractère est négatif. L'orientation est

𝔟𝔞𝔠.

Par suite de la fragilité des cristaux, nous n'avons pas réussi à tailler des prismes convenables à la détermination des trois indices de réfraction. A l'aide de deux cristaux tétraédriques, dont l'arête à l'extrémité de l'axe a fut employée comme prisme réfringent, nous avons pu déterminer les indices μ_a, puisque la bissectrice de ces prismes coïncide avec l'axe a.

p	63° 13',5.	62° 35',5.	Moyenne.
μ_a C.......	1,6233	1,6225	1,6229

Écartement des axes optiques dans l'huile. — Par suite de la facilité extraordinaire avec laquelle les cristaux se clivent d'après (100), il était extrêmement difficile de tailler des plaques convenables aux déterminations. Cependant nous avons réussi à obtenir une plaque assez normale à la bissectrice, c'est-à-dire à l'axe cristallogra-

phique b. La dispersion des axes est très-forte, $\rho > \nu$. L'angle observé dans l'huile, $((AB)) = 76^\circ 28'$, donne

$$(AB) = 130^\circ 46' \quad \text{et} \quad AB = 68^\circ 8'.$$

Il est cependant à remarquer que ni l'angle des axes optiques, ni l'indice moyen μ_a, ne présentent une grande exactitude.

60. *Tartrate d'antimoine et de potasse :*

$$2(SbO.K.C^4H^4O^6) + H^2O.$$

$$a : b : c = 1 : 0{,}9049 : 0{,}8645. \text{ (Brooke.)}$$

Les cristaux tétraédriques étaient parfaitement semblables à ceux du sel ammoniac. Outre le clivage parfait suivant (100), on observe des clivages assez nets, parallèles aux (010) et (001).

L'orientation optique est analogue à celle du sel précédent.

𝔟𝔞𝔠.

Prismes à faces taillées autant que possible parallèlement aux faces du tétraèdre, de sorte que la bissectrice des prismes réfringents coïncidât avec l'axe a.

		p	63° 31'.	63° 10'.
ν'	C	....	1,6238	1,6237
	D	....	1,6288	1,6288
	F	....	1,6421	1,6420
μ_a	C	....	1,6308	1,6303
	D	....	1,6362	1,6358
	F	....	1,6498	1,6496
$R : b$		....	43° 42'.	

L'image réfractée, dont les oscillations étaient parallèles à la ligne moyenne, donne, dans ce cas, directement les indices μ_a.

Les prismes suivants, formés de faces taillées autant que

possible parallèlement aux faces naturelles (111) et ($00\bar{1}$), donnent deux indices anomaux $\nu_{\prime}$ et $\nu_{\prime\prime}$.

	p	53° 5′.	62° 56′.	58° 4′.
$\nu_{\prime}$	*C*.	1,6169	1,6166	1,6165
	D.	1,6222	1,6217	1,6214
	F.	1,6351	1,6345	1,6344
$\nu_{\prime\prime}$	*C*.	1,6318	1,6323	1,6313
	D.	1,6372	1,6378	1,6367
	F.	1,6511	1,6514	1,6500

Angle des axes optiques dans l'huile. — Deux plaques taillées normalement à l'axe *b*, ou à la bissectrice aiguë, donnèrent :

1re plaque...	$((AB)) = 47°.50'$	$e = 1,620^{mm}$	$N = 6,5$
2e plaque...	$((AB)) = 46.31$	$e = 0,695$	$N = 2.$

La dispersion des axes était très-énergique, $\rho < \nu$.

Du nombre des anneaux on déduit $(\mu_c - \mu_a)_D = 0,00217$, ce qui donne, à l'aide de la valeur moyenne trouvée pour μ_a,

$$\mu_c = 1,6387 \text{ pour la raie } D.$$

L'angle des axes en combinaison avec le μ_c ci-dessus calculé et le μ_a directement déterminé donne, par la formule ordinaire,

$$\mu_b = 1,6196,$$

qui s'accorde parfaitement avec la valeur $\mu_b = 1,6203$, déduite des indices anomaux ν' des deux premiers prismes et du μ_c précédemment calculé.

Les indices anomaux $\nu_{\prime}$ et $\nu_{\prime\prime}$ et l'angle des axes donnent enfin par le calcul des valeurs complètes pour les deux indices principaux de réfraction μ_b et μ_c, savoir :

μ_b.	1,6148	1,6199	1,6325
μ_c.	1,6322	1,6375	1,6511

Les moyennes obtenues par ces divers procédés sont

	μ_a	μ_b	μ_c
C..........	1,6306	1,6148	1,6322
D..........	1,6360	1,6199	1,6375
F..........	1,6497	1,6325	1,6511

$$(AB) = 72^{\circ}.50'$$
$$AB = 42.34$$

Les propriétés optiques de ce sel ont été antérieurement décrites par M. von Lang, qui fixa l'orientation optique et trouva :

$$(AB) = 75^{\circ}30'; \rho > \nu$$

(*Sitzungsberichte*, t. XXXI, p. 110), tandis que M. Des Cloizeaux trouva

$$(AB)_r = 85^{\circ}20' \quad (AB)_{bl} = 83^{\circ}10.$$

(*Mémoires des Savants étrangers*, t. XVIII, p. 566.)

L'angle apparent des axes optiques trouvé par ce savant ne s'accorde pas avec la valeur que les expériences nous ont donnée, et qui ne diffère pas trop du chiffre trouvé par M. von Lang. Il nous semble probable que les cristaux que M. Des Cloizeaux a employés à ses déterminations ont été des mélanges isomorphes des deux émétiques, l'émétique d'ammoniaque possédant un angle des axes optiques notablement plus grand que l'émétique ordinaire.

IV. — Cristaux biaxes, monoclinoédriques.

61. *Séléniate de magnésie* [1] : $MgSeO^4 + 6H^2O$.

$$a : b : c = 1,3853 : 1 : 1,6850, \quad ac = 81^{\circ}28'.$$

Ce sel est parfaitement isomorphe avec le sulfate correspondant, que M. Marignac a antérieurement décrit :

$$110 : 1\bar{1}0 = 107^{\circ}45', \quad 001 : \bar{1}01 = 55^{\circ}44'.$$

Clivage parfait parallèlement aux faces $\bar{1}01$.

(1) La description cristallographique de ce sel, ainsi que de tous les

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie, le caractère négatif. L'angle que fait la bissectrice avec la normale à la face (001) a été déterminé sur trois plaques :

1re plaque.....	$\mathfrak{a}$: (001) =	35°04′
2e »	$\mathfrak{a}$: (001) =	35.15
3e »	$\mathfrak{a}$: (001) =	36.28

Moyenne :

$$\underline{\mathfrak{a}} : (001) = 35°36', \quad \text{d'où} \quad \mathfrak{c} : (100) = 27°4'.$$

L'orientation optique est, par suite,

$$\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{b}(001) = 35°36'.$$

Écartement des axes optiques dans l'huile. — Les plaques furent taillées de manière à tronquer l'arête aiguë (100), ($\bar{1}$00); elles faisaient un angle de 145 degrés avec la base.

1re plaque....	$((AB)) = 28°42'$,	$e = 1,310$,	$N = 4,5$
2e plaque....	$((AB)) = 28.33$,	$e = 1,310$,	$N = 4,5$.

Prismes taillés parallèlement à l'axe de symétrie :

	p	35°56′.	35°48′.	55°22′.	47°12′.
β	C....	1,4869	1,4863	1,4867	1,4858
	D....	1,4894	1,4889	»	»
	F....	1,4970	1,4966	1,4970	1,4955

De ces déterminations résultent les valeurs suivantes pour l'indice moyen de réfraction :

$$\beta \begin{cases} C = 1,4864 \\ D = 1,4892 \\ F = 1,4965 \end{cases}$$

---

autres séléniates mentionnés plus loin, se trouve dans les *Kristallografisk kemiske Undersögelser over de Selensure Salte* af Haldor Topsöe; Copenhague, 1870.

Les observations du nombre des anneaux, vus à travers les plaques, donnent

$$(\gamma - \beta)D = 0{,}0021, \quad \text{d'où} \quad \gamma_D = 1{,}4911.$$

Cette valeur donne, en combinaison avec βD et AB,

$$\alpha_D = 1{,}4856.$$

De l'angle des axes optiques dans l'huile

$$((AB)) = 28^\circ 37'$$

se déduit

$$(AB) = 42^\circ 33' \quad \text{et} \quad AB = 28^\circ 12'.$$

62. *Séléniate de cobalt :* $CoSeO^4 + 6H^2O$.

$$a : b : c = 1{,}3709 : 1 : 1{,}6815, \quad ac = 81^\circ 46'.$$

Ces cristaux sont semblables à ceux du sel précédent ; les faces sont le plus souvent corrodées et peu brillantes. Clivage parfait suivant $\bar{1}01$.

$$110 : 1\bar{1}0 = 107^\circ 13', \quad 001 : \bar{1}01 = 55^\circ 48'.$$

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie, le caractère négatif. Une seule plaque, taillée parallèlement au plan de symétrie, donna, pour l'angle entre la normale (001) et la bissectrice :

$$\mathfrak{a} : (001) = 42^\circ 56', \quad \text{d'où} \quad \mathfrak{c} = (100) = 34^\circ 42'.$$

L'orientation optique est ainsi :

$$\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{b}\,(001) = 42^\circ 56'.$$

Par suite de la fragilité des cristaux, il était difficile de tailler des plaques normales à la bissectrice. L'angle des axes optiques fut donc déterminé à l'aide de plaques taillées parallèlement soit à la base, soit au plan de clivage ($\bar{1}01$).

1re plaque parallèle à (001); caractère négatif; l'écartement des axes dans l'huile est :

$$((A_1B_1)) = 8^\circ 34', \quad e_1 = 1,410, \quad N_1 = 0,5.$$

L'orientation de la plaque étant (001), a : 42°56', l'angle réel, déduit de l'angle observé, devient $AB = 7^\circ 8'$.

2e plaque parallèle à $(\bar{1}01)$; caractère négatif :

$$((A_{\prime\prime}B_{\prime\prime}))_D = 7^\circ 27'.$$

De l'orientation de la plaque a : $(\bar{1}01) = 12^\circ 52'$ résulte, pour l'angle réel, $AB = 7^\circ 18'$.

Prismes taillés parallèlement à l'axe de symétrie :

	p	50°57'.	58°15'.	54°56',5.
β	C.......	1,5187	1,5194	1,5169
	D.......	1,5225	1,5225	»

Les valeurs moyennes sont

$$\beta_C = 1,5183$$
$$\beta_D = 1,5225.$$

Du nombre des anneaux observés dans la première plaque résulte :

$$(\gamma - \beta)_D = 0,0002, \quad \text{d'où} \quad \gamma_D = 1,5227.$$

Les deux indices principaux de réfraction γ et β sont ainsi presque égaux. Dans ces conditions, il était impossible de déterminer avec exactitude l'indice α au moyen de γ, β et AB.

63. *Séléniate de magnésie et d'ammoniaque :*

$$MgSeO^4 . Am^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7414 : 1 : 0,4968, \quad ac = 73^\circ 23'.$$

Les cristaux étaient des prismes raccourcis (110), dont l'arête aiguë était tronquée par (010), et terminés par la

base (001) et le prisme horizontal (011). Outre ces formes, on rencontre des faces très-peu développées de l'octaèdre ($\bar{1}11$) et du prisme ($\bar{2}01$). Clivage assez distinct suivant ($\bar{2}01$) :

$$110 : 1\bar{1}0 = 70^\circ 47', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 50^\circ 54',5.$$

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie; le caractère positif. L'angle que fait la bissectrice obtuse avec la normale à la base est :

1re plaque.......	$\mathfrak{a} : (001) = 16^\circ.24'$
2e plaque........	$\mathfrak{a} : (001) = 17.50$

d'où

$$\mathfrak{a} : (001) = 17^\circ 7' \quad \text{et} \quad \mathfrak{c} : (100) = 0^\circ 30'.$$

L'orientation optique est :

$$(001)\, \mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}} = 72^\circ 53'.$$

Écartement des axes optiques dans l'huile :

1re plaque. $((AB)) = 55^\circ\ 27'$, $e = 1^{mm},130$, $N = 3,5 - 3,75$
2e plaque. $((AB)) = 55.\ 8$, $e = 2,265$, $N = 7,5$

La dispersion des axes est très-faible.

Prismes parallèles à l'axe de symétrie :

		46°23'.	47°45'.	49°41'.	Moyenne.
β	*C*....	1,5041	1,5046	1,5050	1,5046
	D....	1,5069	1,5078	1,5079	1,5075
	F.....	1,5136	1,5152	1,5147	1,5146

Les observations du nombre des anneaux dans les plaques donnent :

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0019, \quad \text{d'où} \quad \alpha_D = 1,5056.$$

Des valeurs de AB, α_D et β_D, on déduit

$$\gamma_D = 1,5150.$$

L'angle des axes dans l'huile $((AB)) = 55° 17'$ donne pour l'angle apparent et pour l'angle réel :

$$(AB) = 85°56'$$
$$AB_D = 53.44$$

64. *Séléniate de magnésie et de potasse :*

$$MgSeO^4 K^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7447 : 1 : 0,5014, \quad ac = 75°43',5.$$

Formes observées : (110), (001), ($\bar{2}$01), (011). Clivage assez facile suivant les faces ($\bar{2}$01) :

$$110 : 1\bar{1}0 = 71°38', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 51°10'.$$

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie; caractère positif; les deux bissectrices font, avec des normales aux faces (001) et (100), les angles suivants :

1re plaque......	(100) : 𝔠	= 12°55'
2e plaque......	𝔞 : (001)	= 2.39

Valeurs moyennes des deux observations :

$$\mathfrak{a} : (001) = 2°0', \quad \mathfrak{c} : (100) = 12°16'.$$

L'orientation optique est ainsi exprimée par la formule

$$(001)\,\mathfrak{bc} = 88°0'.$$

Angle des axes optiques dans l'huile :

1re plaque...	$((AB)) = 41°.20'$,	$e = 0^{mm},750$,	$N = 2,5$
2e plaque...	$((AB))_D = 41.10$,	$e = 0,715$,	$N = 2,5$

Prismes parallèles à l'axe de symétrie :

	p	42° 31'.	52° 48'.	Moyenne.
β	*C*...........	1,4941	1,4944	1,4942
	D...........	1,4968	1,4973	1,4970
	F...........	1,5039	1,5040	1,5039

Par les méthodes ci-dessus employées on obtient

$$(\beta-\alpha)_D = 0,0020, \quad \text{d'où} \quad \alpha_D = 1,4950,$$

et des valeurs de AB, α_D, β_D on déduit :

$$\gamma_D = 1,5120.$$

L'angle $((AB))_D = 41^\circ 10'$ donne

$$((AB))_D = 62^\circ 12' \quad \text{et} \quad AB_D = 40^\circ 22'.$$

65. *Séléniate de zinc et d'ammoniaque :*

$$ZnSeO^4.\ Am^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a:b:c = 0,7416:1:0,5062, \quad ac = 73^\circ 49'.$$

Forme cristalline et clivage comme dans les sels précédents :

$$110:1\bar{1}0 = 70^\circ 55', \quad 011:0\bar{1}1 = 51^\circ 52'.$$

Plan des axes optiques orienté comme dans tous les sels analogues, parallèle au plan de symétrie ; caractère positif. La bissectrice obtuse fait avec une normale à la base un angle de 13° 4' :

1re plaque......	$\mathfrak{a}:(001) = 13^\circ 7'$
2e plaque......	$\mathfrak{a}:(001) = 13.2$

d'où

$$\mathfrak{a}:(001) = 13^\circ 4', \quad \mathfrak{c}:(100) = 3^\circ 7'.$$

Orientation optique : $(100)\,\mathfrak{bc} = 76^\circ 56'$.

Angle des axes optiques dans l'huile :

1re plaque......	$((AB)) = 85^\circ 18'$,	$e = 1^{mm},035$,	$N = 10,25$
2e plaque......	$((AB)) = 85.42$,	$e = 0,820$,	$N = 8,25$

La dispersion des axes est très-faible.

Prismes réfringents taillés parallèlement à l'axe de symétrie :

	p	40°30'.	47°28.	44°55',5.	Moyenne.
β	C......	1,5256	1,5260	1,5261	1,5259
	D......	1,5289	1,5288	1,5298	1,5292
	F......	1,5367	1,5362	1,5369	1,5366

A l'aide des observations du nombre des anneaux et de l'angle des axes on obtient

$$\alpha_D = 1,5233$$
$$\gamma_D = 1,5372.$$

Les valeurs pour l'angle, soit apparent, soit réel, sont

$$(AB)_D = 141°20' \quad \text{et} \quad AB_D = 81°22'.$$

66. *Séléniate de zinc et de potassium :*

$$ZnSeO^4.\ K^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7441 : 1 : 0,5075, \quad ac = 75°46'.$$

Forme cristalline et clivage comme dans les sels précédents :

$$110 : 1\bar{1}0 = 71°36', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 52°23'.$$

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie; caractère positif :

1re plaque....	$\mathfrak{a} : (001) = 0.47$	(° ')
2e plaque....	$\mathfrak{a} : (001) = 2.36$	

Des valeurs moyennes

$$\mathfrak{a} : (001) = 1°41' \quad \text{et} \quad (100) : \mathfrak{c} = 12°33'$$

résulte, pour l'orientation optique,

$$(001)\,\mathfrak{b}\mathfrak{c}_{+} = 88°\,19'.$$

Angle des axes optiques. — Dispersion très-faible :

1re plaque : $((AB)) = 68°53'$, $e = 0^{mm},700$, $N = 6,75$.

2e plaque :

$((AB)) = 68°56'$, $((AB))_D = 68°38'$, $e = 1^{mm},225$, $N = 13$.

Prismes parallèles à l'axe de symétrie :

	p	44° 28'.	50°3'.	39° 45'.	Moyenne.
β	C......	1,5146	1,5151	1,5146	1,5148
	D.....	1,5175	1,5182	1,3175	1,5177
	F.....	1,5244	1,5251	1,5260	1,5252
	G......	1,5303	1,5314	»	1,5308

De la manière connue on déduit enfin

$$\alpha_D = 1,5115$$
$$\gamma_D = 1,5327$$
$$(AB)_D = 111^\circ 50' \quad \text{et} \quad AB_D = 66^\circ 8' \text{ (1)}.$$

67. *Séléniate de cobalt et d'ammoniaque :*

$$\mathrm{CoSeO^4 . Am^2SeO^4 + 6H^2O}.$$

$$a : b : c = 0,7414 : 1 : 0,5037, \quad ac = 73^\circ 37'.$$

Les cristaux sont souvent opaques et leurs faces sont ordinairement striées. Formes et clivage des sels précédents :

$$110 : 1\bar{1}0 = 70^\circ 51', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 51^\circ 35'.$$

Plan des axes parallèle au plan de symétrie; caractère positif :

1re plaque..... $\mathfrak{a} : (001) = 13^\circ.36$
2e plaque..... $\mathfrak{c} : (100) = 2.35$.

Les valeurs moyennes pour l'angle entre les deux bissectrices et les normales aux faces (101) et (100) sont

$$\mathfrak{a} : (001) = 13^\circ 42' \quad \text{et} \quad (100) : \mathfrak{c} = 2^\circ 41'.$$

Orientation : (001) $\mathfrak{b}\mathfrak{c}_+ = 76^\circ 18'$.

Angle des axes optiques dans l'huile :

1re plaque normale à la bissectrice aiguë :

$$((AB)) = 86^\circ 34, \quad e = 0^{mm},970 \quad N = 11.$$

2e plaque normale à la bissectrice obtuse :

$$((A'B))_D = 104^\circ 0', \quad e' = 0^{mm},765 \quad N' = 11.$$

Prismes parallèles à l'axe de symétrie :

	p	50°8'.	38°8'.	39°19'.	Moyenne.
β	C......	1,5282	1,5275	1,5284	1,5280
	D......	1,5313	1,5306	1,5313	1,5311
	F......	1,5289	1,5391	1,5395	1,5392
	G'.....	»	1,5452	1,5458	1,5455

(1) Ces valeurs sont calculées à l'aide de l'écartement dans l'huile $((AB))_D = 68^\circ 38'$ obtenu sur la deuxième plaque pour les raies jaunes.

Le nombre des anneaux autour de la bissectrice aiguë donne, par la formule connue,

$$(\beta-\alpha)_D = 0{,}0067, \quad \text{d'où} \quad \alpha_D = 1{,}5244,$$

tandis que les observations sur la plaque normale à l'autre bissectrice donnent

$$(\gamma-\beta)_D = 0{,}0085, \quad \text{d'où} \quad \gamma_D = 1{,}5396\ (^1).$$

L'angle des axes en combinaison avec β_D et γ_D donne encore une valeur pour α_D, savoir $\alpha_D = 1{,}5248$, qui s'accorde très-bien avec celle déduite ci-dessus.

L'angle des axes optiques autour de la bissectrice obtuse $((A'B)) = 104^\circ 0'$ donne pour l'angle réel $AB = 81^\circ 46'$, tandis que l'observation sur la plaque normale à la bissectrice aiguë donne $AB = 82^\circ 16'$.

La valeur moyenne devient ainsi

$$AB = 82^\circ 1'.$$

Les axes ne peuvent sortir dans l'air.

68. *Séléniate de cobalt et de potassium :*

$$CoSeO^4.\ K^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0{,}7379 : 1 : 0{,}5056, \quad ac = 75^\circ 50'.$$

Petits cristaux striés, ordinairement opaques :

$$110 : 1\bar{1}0 = 71^\circ 10, \quad 011 : 0\bar{1}1 = 52^\circ 14'.$$

Le plan des axes est parallèle au plan de symétrie. A l'aide de deux plaques, on détermina les angles que font les bissectrices avec les normales aux faces (100) et (001).

1re plaque.....	(100) : $\mathfrak{c}$ =	10°.2′
2e plaque.....	$\mathfrak{a}$: (001) =	2.42

(¹) Nous avons trouvé précisément le même chiffre à l'aide des indices anomaux observés sur le premier prisme, dont l'orientation par rapport aux bissectrices $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{c}$ était connue.

d'où

$$\mathfrak{a} : (001) = 3^\circ 25' \quad \text{et} \quad \mathfrak{c} : (100) = 10^\circ 45',$$

de sorte que l'orientation devient

$$(001)\,\mathfrak{b}\mathfrak{c}_{+} = 86^\circ 35'.$$

Écartement des axes optiques dans l'huile :

1re plaque....	$((AB)) = 66^\circ 11'$	$e = 1^{mm},425$	$N = 14,5$
2e plaque....	$((AB)) = 66.30$	$e = 0,740$	$N = 7,5$

Une troisième plaque, à peu près normale à la bissectrice obtuse, donna :

$$((A'B)) = 124^\circ 29', \quad e' = 0^{mm},670 \quad N = 18,5.$$

Prismes parallèles à l'axe de symétrie :

	p	$57^\circ 24'$.	$55^\circ 54'$.	$44^\circ 14'$.	Moyenne.
β	C....	1,5163	1,5167	1,5155	1,5162
	D.....	1,5192	1,5200	1,5193	1,5195
	F.....	1,5265	1,5270	1,5276	1,5270

Les observations du nombre des anneaux autour des deux bissectrices donnent, de la manière connue, les valeurs suivantes :

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0060, \quad \alpha_D = 1,5135,$$
$$(\gamma - \beta)_D = 0,0163, \quad \gamma_D = 1,5358.$$

L'angle des axes en combinaison avec β_D et α_D donne ensuite pour γ_D la valeur 1,5354, qui s'accorde parfaitement avec l'autre.

La moyenne des mesures de l'angle aigu dans l'huile $((AB)) = 66^\circ 20'$ donne

$$(AB) = 106^\circ 58'.$$
$$AB = 63.52.$$

69. *Séléniate de nickel et d'ammoniaque :*

$$NiSeO^4Am^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7378 : 1 : 0,5042, \quad ac = 73°41'.$$

Forme cristalline et clivage comme dans tous les sels analogues.

$$110 : 1\bar{1}0 = 70°36', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 51°38',5.$$

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie; caractère positif. Nous avons obtenu, pour l'angle entre la bissectrice obtuse et une normale à la base,

1re plaque..... 𝔞 : (001) = 16°.36'
2e plaque...... 𝔞 : (001) = 17.12

d'où

𝔞 : (001) = 16°54' 𝔠 : (100) = 0°36'.

L'orientation s'exprime ainsi par

(001) 𝔟𝔠₊ = 73°6'.

Écartement des axes optiques dans l'huile :

1re plaque...	$((AB))_D = 91°.20'$	$e = 0^{mm},615$	$N = 8,5$
2e plaque....	$((AB)) = 91.19$	$e = 0,616$	$N = 8,5$-9.

La dispersion des axes est très-faible.

Des prismes taillés parallèlement à l'axe de symétrie nous ont donné :

	p	34° 24'.	24° 05'.	33° 38'.	Moyenne.
β	C....	1,5335	1,5335	1,5333	1,5334
	D....	1,5379	1,5368	1,5369	1,5372
	F....	1,5449	1,5440	1,5436	1,5441

Les deux autres indices principaux γ et α, pour la raie D, s'obtiennent de la manière connue :

$$\alpha_D = 1,5291$$
$$\gamma_D = 1,5466$$

L'écartement des axes dans l'huile, $((AB))_D = 91° 19'$, donne pour l'angle réel

$$AB_D = 86° 14',$$

tandis que l'angle apparent devient imaginaire.

70. *Séléniate de nickel et de potasse :*

$$NiSeO^4 . K^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$a : b : c = 0,7454 : 1 : 0,5060$, $ac = 75° 7'$. (M. VON RATH.)

$$110 : 1\bar{1}0 = 71° 32' \quad 011 : 0\bar{1}1 = 52° 7'.$$

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie. Caractère positif ; pouvoir biréfringent faible. Une seule plaque nous a donné :

$$\mathfrak{a} : (001) = 6° 57', \quad \text{d'où} \quad (100) : \mathfrak{c} = 7° 56'.$$

L'orientation est ainsi

$$(001)\ \mathfrak{b}\mathfrak{c}_{+} = 83° 3'.$$

Angle des axes optiques :

Une 1re plaque, qui n'était pas rigoureusement normale à la bissectrice, nous donna $((AB)) = 77° 15'$.

2e plaque..... $((AB)) = 76° 10'$ $e = 0^{mm},480$ $N = 4$.

Nous croyons devoir rejeter pour les calculs la valeur de la première plaque, de sorte que les valeurs de l'angle réel et de l'angle apparent, ainsi que celle de γ^D se déduisent de l'angle $((AB)) = 76° 10'$.

Prismes parallèles à l'axe de symétrie :

	p	34° 18'.	30° 57'.	39° 54'.	Moyenne.
β	C....	1,5211	1,5194	1,5215	1,5207
	D....	1,5246	»	1,5251	1,5248
	F....	1,5317	1,5308	1,5321	1,5315

Par les calculs connus, on obtient

$$\alpha_D = 1,5199,$$
$$\gamma_D = 1,5339,$$
$$(AB) = 129°56', \quad AB = 72°56'.$$

71. *Séléniate de fer et d'ammoniaque :*

$$FeSeO^4 . Am^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7405 : 1 : 0,5012 \quad ac = 73°47'.$$

Les cristaux volumineux et parfaitement transparents étaient régulièrement développés. Les faces $(\bar{2}01)$, suivant lesquelles le sel se clive assez facilement, étaient très-grandes.

$$110 : 1\bar{1}0 = 70°50' \quad 011 : 0\bar{1}1 = 51°24'.$$

Plan des axes optiques, parallèle au plan de symétrie; caractère positif.

1re plaque.....	$\mathfrak{a} : (001) =$	10°.14′
2e plaque......	$\mathfrak{a} : (001) =$	8.32

Les valeurs moyennes des angles que font les deux bissectrices avec des normales aux faces (001) et (100) sont :

$$\mathfrak{a} : (001) = 9°23' \quad \text{et} \quad (100) : \mathfrak{c} = 6°50'.$$

Orientation optique : $(001)\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}} = 80°37'$.

Angle des axes optiques dans l'huile, dispersion faible :

1re plaque....	$((AB)) = 80°.22'$	$e = 2,325$	$N = 23$
2e plaque....	$((AB)) = 80.23$	$e = 0,810$	$N = 8$

Les prismes taillés parallèlement à l'axe de symétrie étaient assez volumineux pour permettre de fixer leur orientation par rapport aux bissectrices $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{c}$.

6.

	p	49° 37′.	53° 30′.
β	C	1,5226	1,5226
	D	1,5259	1,5261
	F	1,5333	1,5336
ρ	C	1,5309	1,5284
	D	1,5346	1,5324
	F	1,5423	1,5396
	$R : c$	15°25′	28°17′

A l'aide de la formule (15), on déduit pour les deux indices de réfraction inconnus :

	C.	D.	F.
$\alpha =$	1,5177	1,5199	1,5263
$\gamma =$	1,5339	1,5358	1,5436

Les observations sur les plaques du nombre des anneaux et de l'angle des axes donnent de leur côté les valeurs

$$\alpha_D = 1,5202 \quad \text{et} \quad \gamma_D = 1,5353,$$

qui s'accordent parfaitement avec les autres, dont elles confirment l'exactitude.

	α	β	γ
C	1,5177	1,5226	1,5339
D	1,5201	1,5260	1,5356
F	1,5263	1,5334	1,5436

$$(AB) = 142°50', \quad AB = 76°48'.$$

72. *Séléniate de cuivre et d'ammoniaque :*

$$CuSeO^4 . Am^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7488 : 1 : 0,5126 \quad ac = 74°27',5.$$

Les cristaux ne sont ordinairement pas bien développés ; ils sont presque tous opaques et à faces striées.

$$110 : 1\bar{1}0 = 71°37', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 52°34'.$$

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie ; le caractère, négatif.

1re plaque... $(100):\mathfrak{c} = 12^\circ.16'$
2e plaque... $(100):\mathfrak{c} = 12.24$

d'où

$$\mathfrak{a}:(001) = 3^\circ 12', \quad (100):\mathfrak{c} = 12^\circ 20'.$$

Orientation optique : $\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{b}\,(001) = 3^\circ 12'$.

Angle des axes optiques dans l'huile. — Trois plaques taillées normalement à la bissectrice obtuse, ne donnèrent que des images confuses; les valeurs obtenues sur ces plaques pour l'écartement des axes ne méritent ainsi aucune confiance. La quatrième plaque, au contraire, normale à la bissectrice aiguë, donna une seule image, dans laquelle les sommets des axes étaient très-nets.

1re plaque.....	$e' = 0,530^{mm}$	$N' = 13$	
2e »	$e' = 0,620$	$N' = 15$	$((A'B)) = c\ 127^\circ 10'$
3e »	$e' = 0,505$	$N' = 12$	$((A'B)) = c\ 130^\circ$
4e »	$((AB))_D = 58^\circ,9$	$e = 0,495$	$N = 4,75$.

Prismes parallèles à l'axe de symétrie :

	p	$59^\circ 8'$.	$32^\circ 41'$.	Moyenne.
β	C.........	1,5318	1,5315	1,5317
	D.........	1,5353	1,5357	1,5355
	F.........	1,5437	1,5436	1,5437

Les trois premières plaques donnent :

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0142,$$

d'où

$$\alpha_D = 1,5213.$$

La quatrième plaque donne au contraire

$$(\gamma - \beta)_D = 0,0040,$$

d'où

$$\gamma_D = 1,5395 \text{ (1)}.$$

---

(1) L'indice γ_D déduit de l'angle des axes en combinaison avec les β_D et α_D est précisément 1,5395.

L'écartement des axes dans l'huile $((AB)) = 58°9'$, donne

$$(AB)_D = 91°6' \quad \text{et} \quad AB_D = 55°24'.$$

73. *Séléniate de cuivre et de potasse :*

$$CuSeO^4.K^2SeO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7489 : 1 : 0,5230, \quad ac = 76°41'.$$

Cristaux à peu près comme ceux du sel d'ammoniaque.

$$110 : 1\bar{1}0 = 72°10', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 53°56'.$$

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie ; caractère négatif. Une seule plaque donna les valeurs :

$$\mathfrak{a} : (001) = 2°26', \quad (100) : \mathfrak{c} = 10°53',$$

d'où orientation optique : $\mathfrak{ab}$ $(001) = 2°26'$.

Écartement des axes dans l'huile :

Une 1re plaque, normale à la bissectrice obtuse, donna :

$$((A'B))_D = 96°16', \quad e' = 0,830, \quad N' = 19,5.$$

2e plaque, normale à la bissectrice aiguë. L'image était confuse ; les sommets des axes n'étaient pas distincts :

$$((AB))_D = 92°53', \quad e = 0,700, \quad N = c\,16.$$

Avec l'angle donné par la première plaque, on obtient l'angle réel $AB = 88°12'$, que nous préférons à la valeur $AB = 88°40'$ tirée de la seconde plaque.

Prismes parallèles à l'axe de symétrie :

	p	38°35'.	48°47'.	Moyenne.
β	C	1,5199	1,5206	1,5203
	D	1,5233	1,5236	1,5235
	F	1,5317	1,5324	1,5320

La première plaque fournit

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0158,$$

d'où

$$\alpha_D = 1,5096.$$

Cette valeur, combinée avec l'angle des axes et l'indice moyen β_D, donne :

$$\gamma_D = 1,5385$$
$$AB_D = 88^\circ 12'.$$

Les axes ne peuvent sortir dans l'air.

74. *Sulfate de magnésie et d'ammoniaque :*

$$MgSO^4.Am^2SO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7376 : 1 : 0,4891, \quad ac = 72^\circ 54'.$$

(MM. MURMANN et ROTTER.)

$$110 : 1\bar{1}0 = 70^\circ 22' \quad 011 : 0\bar{1}1 = 50^\circ 6'.$$

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie ; caractère positif. Nous avons observé sur une seule plaque

$$(100) : \mathfrak{c} = 5^\circ 55' \quad \text{d'où} \quad \mathfrak{a} : (001) = 11^\circ 11'.$$

L'orientation est, par suite, $(001)\,\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}} = 78^\circ 49'$.

MM. Murmann et Rotter ont antérieurement trouvé $(001)\,\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}} = 77^\circ 50'$, tandis que de Senarmont avait obtenu pour cet angle $81^\circ 19'$-$80^\circ 59'$.

Angle des axes optiques dans l'huile, dispersion sensible.

1re plaque... $((AB)) = 50^\circ.38'$, $e = 1,445$, $N = 3$,
2e plaque... $((AB)) = 51.0$, $e = 1,527$, $N = 3,5$.

Les prismes, parallèles à l'axe de symétrie, étaient assez volumineux pour pouvoir être orientés par rapport aux deux bissectrices $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{c}$.

	p	52° 44'.	44° 53'.	
ν	*C*........	1,4696	1,4734	
	D........	1,4721	1,4759	
	F........	1,4775	1,4817	Moyenne.
β	*C*........	1,4710	1,4704	1,4707
	D........	1,4733	1,4724	1,4728
	F........	1,4790	1,4784	1,4787
	R : $\mathfrak{c}$.....	82° 26'	33° 38'	

Les deux indices principaux de réfraction α et γ s'obtiennent à l'aide des indices anomaux ν de la manière indiquée pour le séléniate de fer et d'ammoniaque

	C.	*D.*	*F.*
$\alpha =$	1,4698	1,4719	1,4774
$\gamma =$	1,4751	1,4786	1,4837

D'un autre côté, les indices α_D et γ_D s'obtiennent aussi à l'aide des observations sur les plaques ; ces valeurs sont

$$\alpha_D = 1,4715 \quad \gamma_D = 1,4796.$$

De l'écartement des axes dans l'huile résultent les valeurs

$$(AB) = 78^\circ 45', \quad AB = 50^\circ 40'.$$

Les propriétés optiques de ce sel ont été antérieurement déterminées par divers savants :

Brewster trouva $AB = 51^\circ 22'$, $\beta = 1,483$,
De Senarmont : $AB = 51^\circ 4'$, $\beta = 1,476$ à $1,483$,
Hersser : $AB_4 = 50^\circ 27'$, $AB_\nu = 8^\circ 54'$,

et les valeurs

$$\beta = 1,4677 \qquad 1,4737 \qquad 1,4787 \qquad 1,4876$$

pour les raies rouge, jaune, verte et violette du spectre.

MM. Murmann et Rotter ont trouvé : $AB = 50^\circ 22'$, et

$$\beta = 1,469, \quad 1,471, \quad 1,473, \quad 1,475,$$

pour les diverses parties du spectre.

75. *Sulfate de magnésie et de potasse :*

$$MgSO^4K^2SO^4 + 6H^2O.$$

$$a : b : c = 0,7420 : 1 : 0,5005, \quad ac = 75^\circ,5'.$$

(MM. Murmann et Rotter.)

$$110 : \bar{1}10 = 71^\circ 17', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 51^\circ 36'.$$

Clivage assez prononcé suivant ($\bar{2}01$).

Plan des axes parallèle au plan de symétrie ; caractère positif. Sur une seule plaque nous avons observé :

$$\mathfrak{a} : (001) = 0^\circ 30', \quad \text{d'où} \quad (100) : \mathfrak{c} = 14^\circ 25'.$$

Orientation optique : (001) $\mathfrak{b}\mathfrak{c}_{+} = 89^\circ 30'$.

MM. Murmann et Rotter trouvèrent l'angle $89^\circ 0'$.

L'écartement des axes optiques dans l'huile fut déterminé à l'aide de plaques normales, soit à la bissectrice aiguë, soit à la bissectrice obtuse :

1re plaque. .	$((AB))_D = 47^\circ,56'$,	$e = 1^{mm},030$,	$N = 4,5$,
2e » . .	$((A'B))_D = 131,21$,	$e' = 1,857$,	$N' = 4,0$,
3e » . .	$((A'B))_D = 130,48$,	$e' = 0,775$,	$N' = 1,6$.

La première plaque donne pour l'angle réel $AB_D = 48^\circ 8'$, tandis que les deux autres donnent $AB_{D_1} = 47^\circ 54'$.

Les prismes parallèles à l'axe de symétrie étaient assez volumineux pour pouvoir être orientés avec exactitude, par rapport aux faces de la zone (100), (001) ; de sorte que la position de leurs bissectrices, par rapport aux axes d'élasticité $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{c}$, fut fixée :

	P	$70^\circ 59'$.	$72^\circ 44'$.	$46^\circ 8',5$.	$36^\circ 18'$.
β	C......	1,4608	1,4613	1,4617	1,4603
	D......	1,4632	1,4634	1,4640	1,4626
	F......	1,4682	1,4687	1,4690	1,4669
ν	C......	1,4687	1,4682	1,4646	1,4578
	D......	1,4712	1,4704	1,4669	1,4599
	F......	1,4765	1,4758	1,4723	1,4644
	$R : \mathfrak{c}$...	$35^\circ 0'$	$36^\circ 52'$	$52^\circ 31'$	$88^\circ 38'$

Les observations du nombre des anneaux autour des deux bissectrices donnent

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0026, \quad \text{d'où} \quad \alpha_D = 1,4607 ;$$
$$(\gamma - \beta)_D = 0,0125, \quad \text{d'où} \quad \gamma_D = 1,4758.$$

Ces valeurs s'accordent assez avec celles qu'on déduit à

l'aide de la formule connue de tous les indices anomaux ν, et qui se trouvent dans la table suivante :

	α	β	γ
C...........	1,4582	1,4610	1,4743
D....	1,4602	1,4633	1,4768
F...........	1,4649	1,4682	1,4827

$$AB_D = 48^\circ 1', \quad (AB)_D = 73^\circ 5'.$$

MM. Murmann et Rotter ont antérieurement trouvé

$(AB) = 74^\circ, 2'$ et $\beta = 1,468,\ 1,470,\ 1,474,\ 1,476,$

pour les raies rouge, jaune, verte et bleue du spectre. Ces valeurs sont de beaucoup plus grandes que celles que nous ont données les quatre prismes, et elles s'approchent d'une manière remarquable des valeurs de l'indice moyen trouvées soit par nous, soit par lesdits savants, pour le sulfate de magnésie et d'ammoniaque. Les sels d'ammoniaque possédant généralement des indices de réfraction notablement plus grands que ceux des sels correspondants de potasse, il est à présumer que le sel qui a servi aux déterminations des deux savants viennois aura pu contenir des quantités notables du sel ammoniacal isomorphe. Cette conjecture semble de plus confirmée par la valeur de l'angle apparent 74°, 2', intermédiaire entre les angles que nous avons observés pour les deux sels de potasse et d'ammoniaque.

76. *Sulfate de fer et de potasse :* $FeSO^4.K^2SO^4 + 6H^2O$.

$$a : b : c = 0,7512 : 1 : 0,5111 \quad ac = 75^\circ 44'$$

(MM. Murmann et Rotter.)

$$110 : 1\bar{1}0 = 72^\circ 7' \quad 011 : 0\bar{1}1 = 52^\circ 42'.$$

Clivage facile suivant ($\bar{2}01$).

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie ; caractère positif. Deux plaques nous ont donné :

1re plaque.... $\mathfrak{a} : (001) = 4^\circ.14'$
2e plaque.... $\mathfrak{a} : (001) = 3.14$

Des valeurs moyennes

$$\mathfrak{a} : (001) = 3^\circ 44' \quad \text{et} \quad \mathfrak{c} : (100) = 10^\circ 32$$

résulte l'orientation optique

$$(001)\,\mathfrak{b}\mathfrak{c} = 86^\circ 16'.$$

Miller trouva 81° 9′ ; MM. Murmann et Rotter, 87°14′.

Angle des axes optiques dans l'huile :

1re plaque... $((AB)) = 67^\circ 48'$, $e = 2^{mm},700$, $N = 29,5$.

Une 2e plaque normale à la bissectrice obtuse donna

$$((A'B)) = 114^\circ 7', \quad e' = 1^{mm},315, \quad N' = 31,5.$$

De l'angle $((AB)) = 67^\circ 48'$ résulte, pour l'angle réel, $AB = 67^\circ 5'$, tandis que l'angle $((A'B)) = 114^\circ 7'$ donne $AB = 67^\circ 32'$.

Prismes parallèles à l'axe de symétrie et orientés par rapport aux bissectrices $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{c}$:

	p	35° 5′.	39° 23′.
β	C...........	1,4800	1,4809
	D...........	1,4829	1,4835
	F...........	1,4891	1,4891
γ	C...........	1,4921	1,4921
	D...........	1,4951	1,4951
	F...........	1,5016	1,5014
	$R : \mathfrak{c}$........	22° 21′.	

Prismes symétriques par rapport à l'axe de symétrie (la bissectrice des prismes coïncide avec l'axe b).

	p	50° 35′.	70° 30′.
β	C..........	1,4805	1,4810
	D..........	1,4828	1,4835
	F..........	1,4884	1,4893
γ	C..........	1,4914	1,4756
	D..........	1,4973	1,4781
	F..........	1,5034	1,4839
	$R : \mathfrak{c}$........	3° 44′	79° 28′

Le nombre des anneaux autour des deux bissectrices conduit aux valeurs

$$(\beta-\alpha)_D = 0{,}0064, \quad \text{d'où} \quad \alpha_D = 1{,}4768$$

et

$$(\gamma-\beta)_D = 0{,}0141, \quad \text{d'où} \quad \gamma_D = 1{,}4973.$$

L'angle des axes $AB = 67° 18'$ donne, à l'aide de β_D et α_D trouvé ci-dessus,

$$\gamma_D = 1{,}4976,$$

qui s'accorde très-bien avec le chiffre déduit du nombre des anneaux.

Les indices anomaux substitués dans la formule connue donnent les deux indices principaux, qui se trouvent dans la table suivante ([1]). Les valeurs pour la raie D s'accordent assez avec les α_D et γ_D trouvés ci-dessus :

	α	β	γ
C...........	1,4751	1,4806	1,4947
D...........	1,4775	1,4832	1,4973
F...........	1,4833	1,4890	1,5041

$$AB = 67° 18', \quad (AB) = 110° 32'.$$

MM. Murmann et Rotter ont antérieurement trouvé (*Sitzungsberichte*, XXXIV, 153)

$$(AB) = 111° 56', \quad AB = 68° 7',$$

et les indices moyens pour les diverses raies du spectre :

$$\beta = 1{,}478, \quad 1{,}480, \quad 1{,}484, \quad 1{,}489.$$

([1]) Les indices moyens cités dans la table sont les valeurs moyennes des déterminations des β à l'aide de tous les prismes.

I. — *Cristaux monoréfringents.*

NUMÉROS.	COMPOSITION CHIMIQUE.	INDICE DE RÉFRACTION.		
		C	D	F
3	KBr........	1,5546	1,5593	1,5715
2	KI........................	1,6584	1,6666	1,6871
1	Am I.....................	1,6938	1,7031	1,7269
5	$SiFl^4.2AmFl$...............	1,3682	1,3696	1,3723
4	$SnCl^4\ 2KCl$................	1,6517	1,6574	1,6717
7	BaN^2O^6..................	1,5665	1,5711	1,5825
6	PbN^2O^6..................	1,7730	1,7820	1,8065
8	$Al^2\ 3SeO^4.K^2SeO^4 + 24H^2O$.	1,4773	1,4801	1,4868
9	$Fe^2\ 3SO^4.K^2SO^4 + 24H^2O$...	1,4783	1,4817	1,4893
11	$Fe^2\ 3SO^4.Am^2SO^4 + 24H^2O$..	1,4821	1,4854	1,4934
10	Alun mixte...............	1,4676	1,4708	1,4772

II. — *Cristaux uniaxes* (¹).

NUMÉROS.	COMPOSITION CHIMIQUE.	SYSTÈME CRISTALLIN.	INDICES DE RÉFRACTION.			CARACTÈRE.	$\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D$	AXE cristallographique.
			C	*D*	*F*			
17	$CuFl^2.SiFl^4+6H^2O$	Hexagonal.	1,4074 1,4062	1,4092 1,4080	1,4138 1.4124	$\omega > \varepsilon$	1,0009	0,5395
14	$NiFl^2.SiFl^4+6H^2O$	Hexagonal.	1,3876 1,4036	1,3910 1,4066	1,3950 1,4105	$\varepsilon > \omega$	0,9889	0,5136
16	$ZnFl^2.SiFl^4+6H^2O$	Hexagonal.	1,3808 1,3938	1,3824 1,3956	1.3860 1,3992	$\varepsilon > \omega$	0,9905	0,5173
15	$CoFl^2.SiFl^4+6H^2O$	Hexagonal.	1,3817 1,3972	" "	" "	$\varepsilon > \omega$	0,9889 (C)	0,5219
12	$MgFl^2.SiFl^4+6H^2O$	Hexagonal.	1,3427 1,3587	1,3439 1,3602	1,3473 1,3634	$\varepsilon > \omega$	0,9880	0,5174
13	$MnFl^2.SiFl^4+6H^2O$	Hexagonal.	1,3552 1,3721	1,3570 1,3742	1,3605 1,3774	$\varepsilon > \omega$	0,9875	0,5043
18	$MgCl^2.SnCl^4+6H^2O$	Hexagonal.	1,5715 1,583	1,5885 1,597	" "	$\varepsilon > \omega$	0,9925	0,5083
22	KH^2PO^4	Tétragonal.	1,5064 1,4664	1,5095 1,4684	1,5154 1,4734	$\omega > \varepsilon$	1,0280	0,6640

19	AmH^2AsO^4	Tétragonal.	1,5721 1,5186	1,5766 1,5217	1,5859 1,5296	$\omega > \varepsilon$	1,0361	0,7096
23	$K^2S^2O^6$	Hexagonal.	1,4532 1,5119	1,4550 1,5153	1,4595 1,5239	$\varepsilon > \omega$	0,9602	9,6466
24	$Rb^2S^2O^6$	Hexagonal.	1,4556 1,5041	1,4574 1,5078	1,4623 1,5167	$\varepsilon > \omega$	0,9666	0,6307
25	$CaS^2O^6 + 4H^2O$	Hexagonal.	1,5468 "	1,5496 "	1,5573 "	$\omega > \varepsilon$	"	1,500
26	$SrS^2O^6 + 4H^2O$	Hexagonal.	1,5266 1,5232	1,5296 1,5252	1,5371 1,5312	$\omega > \varepsilon$	1,0029	1,5024
27	$PbS^2O^6 + 4H^2O$	Hexagonal.	1,6295 1,6492	1,6351 1,6531	1,6481 1,6666	$\varepsilon > \omega$	0,9891	1,4696
30	$NiSO^4 + 6H^2O$	Tétragonal.	1,5078 1,4844	1,5109 1,4873	1,5173 1,4930	$\omega > \varepsilon$	1,0159	1,9062
29	$NiSeO^4 + 6H^2O$	Tétragonal.	1,5357 1,5089	1,5393 1,5125	1,5473 1,5196	$\omega > \varepsilon$	1,0177	1,8364
28	$ZnSeO^4 + 6H^2O$	Tétragonal.	1,5255 1,5004	1,5291 1,5039	1,5367 1,5108	$\omega > \varepsilon$	1,0168	1,8949
31	$BeSO^4 + 4H^2O$	Tétragonal.	1,4691 1,4374	1,4720 1,4395	1,4779 1.4450	$\omega > \varepsilon$	1,0226	0,9461

(1) Les indices de réfraction *ordinaires* sont mis en première ligne pour tous les sels.

III. — *Cristaux biaxes, rhombiques* (¹).

NUMÉROS.	COMPOSITION CHIMIQUE.	INDICES DE RÉFRACTION.			ORIENTATION.	ANGLE des AXES OPTIQUES.	AXES	
		C	*D*	*F*			D'ÉLASTICITÉ.	CRISTALLOGRAPHIQUES.
46	$Li^2S^2O^6 + 2H^2O$	1,5462 1,5763 1,5565	1,5487 1,5788 1,5602	1,5548 1,5887 1,5680	a $\underset{+}{c}$ b	$AB = 78°.16$ $(AB) = 159.49$	1 : 0,9809 : 0,9934	1 : 0,9657 : 0,5779
47	$Ag^2S^2O^6 + 2H^2O$	1,6272 1,6601 1,6573	" " "	1,6404 1,6770 1,6748	a c b	$AB_C = 33.21$ $AB_F = 28.6$ $(AB)_C = 56.48$ $(AB)_F = 47.59$	1 : 0,9802 : 0,9819	1 : 0,9850 : 0,5802
48	K^2SO^4	1,4911 1,4959 1,4928	1,4932 1,4980 1,4946	1,4976 1,5029 1,4992	a $\underset{+}{c}$ b	$AB = 67.4$ $(AB) = 111.19$	1 : 0,9968 : 0,9991	1 : 0,7464 : 0,5727
49	K^2SeO^4	1,5323 1,5422 1,5373	1,5353 1,5450 1,5402	1,5417 1,5523 1,5475	a $\underset{+}{c}$ b	$AB = 76.40$ $(AB) = 145.52$	1 : 0,9937 : 0,9986	1 : 0,7296 : 0,5724
50	K^2CrO^4	" " 1,7131	" " 1,7254	" " 1,7703	$\underline{a}$ c b	$AB = 51.40$ $(AB) = 97.30$	" "	1 : 0,7297 : 0,5695
57	$MnSeO^4 + 2H^2O$	$\mu_c - \mu_b$	= 0,0123	"	c $\underline{a}$ b	$((A'B))_D = 139.30$	" "	1 : 0,9959 : 0,8849
56	$CdSeO^4 + 2H^2O$	$\mu_c - \mu_b$	= 0,0089	,	c $\underline{a}$ b	$((A'B))_D = 131.2$	" "	1 : 0,9753 : 0,8764
[illegible]	[illegible]	1,4992 [illegible]	1,5027 [illegible]	1,5101 [illegible]	c b a	$AB = 26.48$ [illegible]	1 : 1,0129 : 1,0248	1 : 0,9602 : 0,9027

55	$NiSO^4 + 7H^2O$.	"	1,4921	1,4981	$\underline{a}cb$	$(AB) =$ 64.22	1 : 0,9830 : 0,9852	1 : 0,9815 : 0,5656
		"	1,4888	1,4949				
		1,4544	1,4568	1,4620		$AB =$ 46.14		
54	$ZnSO^4 + 7H^2O$.	1,4812	1,4836	1,4897	$\underline{a}cb$	$(AB) =$ 71. 3	1 : 0,9819 : 0,9843	1 : 0,9804 : 0,5631
		1,4776	1,4801	1,4860				
		1,4305	1,4325	1,4374		$AB =$ 51.25		
53	$MgSO^4 + 7H^2O$.	1,4583	1,4608	1,4657	$\underline{a}cb$	$(AB) =$ 78.18	1 : 0,9806 : 0,9843	1 : 0,9901 : 0,5709
		1,4530	1,4554	1,4607				
		1,5131	1,5211	"		$AB =$ 75.28		
52	$MgCrO^4 + 7H^2O$.	1,5633	1,5680	"	$\underline{a}cb$	$(AB) =$ 143. 6	1 : 0,9701 : 0,9814	1 : 0,9901 : 0,5735
		1,5415	1,5500	"				
		1,6306	1,6360	1,6497		$AB =$ 42.34		
60	$KSbO.C^4H^4O^6 + \frac{1}{2}H^2O$. . .	1,6148	1,6199	1,6325	$b\underline{a}c$	$(AB) =$ 72.50	1 : 1,0099 : 0,9991	1 : 0,9049 : 0,8645
		1,6322	1,6375	1,6511				
						$AB =$ 68. 8		
59	$AmSbO.C^4H^4O^6 + \frac{1}{2}H^2O$.	μ_a 1,6229	"	"	$b\underline{a}c$	$(AB) =$ 130.46	" "	1 : 0,9259 : 0,8261
		1,5168	1,5188	1,5279		$AB =$ 79.54		
58	$AmH.C^4H^4O^6$.	1,5577	1,5614	1,5689	$\underline{a}bc$	(AB) imaginaire	1 : 0,9727 : 0,9546	1 : 0,7086 : 0,6933
		1,5861	1,5910	1,6000				

Les indices de réfraction, pour les divers sels, sont cités dans l'ordre μ_a, μ_b, μ_c.

Le rapport entre les axes d'élasticité est calculé pour les axes D, à l'exception seule de ceux des sels n°s 46 et 47 qui se rapportent aux raies C.

IV. — *Cristaux biaxes monoclinoédriques.*

NUMÉROS.	COMPOSITION CHIMIQUE.	INDICES DE RÉFRACTION. C	D	F	ORIENTATION.	ANGLE des AXES OPTIQUES.	AXES CRISTALLOGRAPHIQUES.	
61	$MgSeO^4 + 6H^2O$........	" 1,4864 "	1,4856 1,4892 1,4911	" 1,4965 "	$\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{b}$ (001) = 35°.36	AB = 28°.12 (AB) = 42.33	1,3853 : 1 : 1,6850	81°.28
62	$CoSeO^4 + 6H^2O$........	" 1,5183 "	" 1,5225 (1,5217)	" " "	$\underline{\mathfrak{a}}\mathfrak{b}$ (001) = 42.56	AB = 71.3 (AB) = 11. 0	1,3709 : 1 : 1,6815	81.46
70	$NiSeO^4.K^2SeO^4 + 6H^2O$..	" 1,5207 "	1,5199 1,5248 1,5339	" 1,5315 "	(001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$ = 83. 3	AB = 72.56 (AB) = 129.56	0,7454 : 1 : 0,5060	75. 7
68	$CoSeO^4.K^2SeO^2 + 6H^2O$.	" 1,5162 "	1,5135 1,5195 1,5[illegible]56	" 1,5270 "	(001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$ = 86.35	AB = 63.52 (AB) = 106.58	0,7379 : 1 : 0,5056	75 50
66	$ZnSeO^4.K^2SeO^4 + 6H^2O$.	" 1,5148 "	1,5115 1,5177 1,5327	" 1,5252 "	(001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$ = 88.19	AB = 66. 8 (AB) = 111.50	0,7441 : 1 : 0,5075	75.46
64	$MgSeO^4.K^2SeO^4 + 6H^2O$.	" 1,4942 "	1,4950 1,4970 1,5120	" 1,5039 "	(001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$ = 88. 0	AB = 40.22 (AB) = 62.12	0,7447 : 1 : 0,5014	75.43,5
[illegible]	[illegible]	" [illegible]	1,5096 [illegible]	" [illegible]	[illegible]	AB = 88.12 (AB) imaginaire	[illegible]	[illegible]

		″	1,5466	″				
67	$CoSeO^4.Am^2SeO^4+6H^2O$	″ 1,5280 ″	1,5246 1,5311 1,5396	″ 1,5392 ″	(001) b $\underset{+}{c}$ = 76.18	AB = 82. 1 (AB) imaginaire	0,7414 : 1 : 0,5037	73.37
63	$MgSeO^4.Am^2SeO^4+6H^2O$	″ 1,5046 ″	1,5056 1,5075 1,5150	″ 1,5146 ″	(001) b $\underset{+}{c}$ = 72.53	AB = 53.44 (AB) = 85.56	0,7414 : 1 : 0,4968	73.23
65	$ZnSeO^4.Am^2SeO^4+6H^2O$	″ 1,5259 ″	1,5233 1,5292 1,5372	″ 1,5366 ″	(001) b $\underset{+}{c}$ = 76.56	AB = 81.22 (AB) = 171.20	0,7416 : 1 : 0,5062	73.49
71	$FeSeO^4.Am^2SeO^4+6H^2O$	1,5177 1,5226 1,5339	1,5201 1,5260 1,5356	1,5263 1,5334 1,5436	(001) b $\underset{+}{c}$ = 80.37	AB = 76.48 (AB) = 142.50	0,7405 : 1 : 0,5012	73.47
72	$CuSeO^4.Am^2SeO^4+6H^2O$	″ 1,5317 ″	1,5213 1,5355 1,5395	″ 1,5437 ″	$\underline{a}$ b (001) = 31.2	AB = 55.24 (AB) = 91. 6	0,7488 : 1 : 0,5126	74.27.5
74	$MgSO^4.Am^2SO^4+6H^2O$..	1,4698 1,4707 1,4751	1,4717 1,4728 1,4791	1,4774 1,4787 1,4837	(001) b $\underset{+}{c}$ = 78.49	AB = 50.40 (AB) = 78.4.5	0,7376 : 1 : 0,4891	72.54
75	$MgSO^4.K^2SO^4+6H^2O$...	1,4582 1,4610 1,4743	1,4602 1,4633 1,4768	1,4649 1,4682 1,4827	(001) b $\underset{+}{c}$ = 89.30	AB = 48. 1 (AB) = 73. 5	0,7420 : 1 : 0,5005	75. 5
76	$FeSO^4.K^2SO^4+6H^2O$....	1,4751 1,4806 1,4947	1,4775 1,4832 1,4973	1,4833 1,4890 1,5041	(001) b $\underset{+}{c}$ = 86.16	AB = 67.18 (AB) = 110.32	0,7512 : 1 : 0,5111	75.44

Les indices de réfraction, pour les divers sels, sont mis dans l'ordre $\alpha < \beta < \gamma$.

DES VIBRATIONS COMMUNIQUÉES AUX NAPPES LIQUIDES DE FORME DÉTERMINÉE;

PAR M. A. BARTHÉLEMY,
Professeur de Physique au Lycée de Toulouse,
Docteur ès sciences.

INTRODUCTION.

Les plissements ou ondulations que présentent les liquides sous l'influence des vibrations qui leur sont imprimées ou transmises n'ont été jusqu'ici l'objet que d'un petit nombre d'études.

Cependant les frères Weber (1), dans un travail considérable, ont cherché, dès le commencement de ce siècle, à rendre matériellement sensible la théorie vibratoire à l'aide des liquides et à vérifier sur eux les principes mécaniques des vibrations de l'éther.

Quelques-unes de leurs expériences sont devenues classiques. Néanmôins leurs méthodes expérimentales laissaient beaucoup à désirer ; elles consistaient à faire écouler du mercure ou de l'eau dans un vase qui contenait déjà ces liquides, ou à plonger et à retirer un corps cylindrique pour faire naître des ondes.

Ils ont encore observé la propagation d'une ondulation dans l'intérieur d'un canal cylindrique long et étroit, plein de mercure ou d'eau, lorqu'on vient à le soulever et à le laisser ensuite retomber.

Cette dernière expérience a été reprise par M. Wheatstone, qui a cherché à appuyer sur elle une théorie des plaques vibrantes (2).

---

(1) *Wellenlehre auf Experimente*, gegründet von den Brüdern Erns Heinrich Weber, Professor in Leipzig, und Wilhelm Weber in Halle. — Leipzig, 1825; 1 vol. de 600 pages avec atlas de 18 planches.

(2) *Philosophical Transactions*, 1863.

M. Tyndall, dans son livre sur le *Son*, rapporte une observation que chacun a pu faire, c'est qu'un vase contenant de l'eau, placé sur un support en mouvement, une bouteille sur la portière d'un wagon, par exemple, ne présente d'ondulations, à sa surface, que pour certaines vitesses ou rapidités de trépidations, et que, pour les autres, le liquide paraît insensible au mouvement. Cet éminent physicien a cherché à projeter les vibrations de l'eau dans un timbre de Savart attaqué à l'archet. Cette projection, en réalité, réussit médiocrement, à cause de la mousse qui recouvre la surface du liquide.

Enfin, en 1864, M. Faye [1], à l'occasion d'une Communication de M. Kœnig, a fait part à l'Académie de quelques observations qu'il avait faites sur les ondulations qui peuvent se produire à la surface libre du mercure contenu dans un vaisseau rectangulaire sous l'influence d'un simple choc.

Toutefois il n'a pas eu en vue d'examiner les effets de la superposition de ces ondes variées.

« Sous l'influence d'un choc quelconque (un coup frappé sur le plancher de la salle), dit M. Faye, il se forme sur la surface, parallèlement au petit côté, une première onde très-transparente dont on peut mesurer exactement l'inclinaison au point d'inflexion, en observant, à l'aide d'une lunette, les images d'un point lumineux réfléchi : 1° par la partie horizontale non troublée ; 2° par la partie sensiblement plane, mais inclinée, de l'onde qui se meut sur cette surface. Quelle que soit la force du choc, cette onde conserve rigoureusement la même inclinaison au point d'inflexion. On voit en même temps apparaître une deuxième onde parallèle au grand côté du vase ; son inclinaison est pareillement d'une constance absolue quelle

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.*

que soit la force d'ébranlement. La surface plane et les deux ondes rectangulaires qui la parcourent produisent pour le même point lumineux vu par réflexion cinq images disposées en croix, qui persistent longtemps après le choc.

» Si l'ébranlement est assez violent, on voit apparaître de nouvelles images toujours très-nettes du même point lumineux, et ces images accusent la formation de nouvelles ondes; ces ondes, d'amplitude plus grande, ne sont plus, comme les premières, parallèles aux côtés du rectangle; mais, chose remarquable, leurs directions sont liées géométriquement à celles des côtés par une loi très-simple que l'on peut énoncer ainsi : *Les nouvelles images sont placées à l'intersection d'une série de lignes parallèles équidistantes par une autre série de lignes perpendiculaires aux premières et équidistantes.* Dans la figure que j'ai moi-même observée, les angles formés par les plans de réflexion avec le plan vertical parallèle au grand côté avaient pour tangentes les nombres $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, etc. »

Après avoir ainsi décrit ses propres observations, l'éminent astronome entre dans des considérations théoriques sur les relations qui doivent exister entre ces phénomènes et ceux des membranes et des plaques vibrantes, dont l'étude théorique et expérimentale laisse encore tant à désirer aujourd'hui.

« Il paraît donc, ajoute M. Faye, que les ondulations d'une pareille surface, comparable à cause de la capillarité à une membrane mince tendue le long de ses quatre côtés par des forces excessivement faibles, ne se produisent pas indifféremment dans tous les sens, comme elles le seraient assurément dans une nappe indéfinie.

» Les plus faciles à exciter, et aussi les plus durables, sont les ondes parallèles aux côtés, puis viennent les ondes inclinées de certains angles déterminés géométriquement et celles-là, dont l'amplitude est d'ailleurs la plus considé-

rable, disparaissent aussi les premières. Quant aux ondes d'une inclinaison quelconque, elles ne se produisent pas.

» Il me semble que ces observations peuvent jeter quelque jour sur la difficulté signalée par M. Wheatstone au sujet du nombre très-limité de figures données par ces plaques vibrantes. Si une surface aussi peu entravée que l'est la surface d'un bain de mercure ne se prête qu'à un petit nombre d'ondulations primaires, lesquelles sont susceptibles de définitions géométriques, ne pourrait-il pas en être de même d'une plaque solide? Il n'y aurait donc pas lieu de s'étonner de ce qu'une plaque ne donne pas l'infinie variété de figures dont la construction théorique laisse admettre la possibilité, mais qu'on ne retrouve ni sur une plaque vibrante ni sur une plaque liquide limitée dans tous les sens. »

M. Faye termine en faisant remarquer que la méthode optique dont il s'est servi pourrait permettre d'étudier les phénomènes des surfaces vibrantes avec une précision extrême et de dessiner aux yeux les surfaces nodales avec plus de netteté que le sable dont on se sert encore aujourd'hui pour les études d'acoustique; la seule condition serait de donner, à la surface exactement plane de ces plaques, un poli suffisant pour leur faire jouer le rôle de miroir.

Sans connaître les observations de M. Faye, j'avais été frappé, et tous ceux qui manient le mercure ont pu l'être comme moi, des effets que présente une cuve à mercure ou un verre à précipité, plein de ce liquide, sous l'influence de trépidations extérieures. Il m'a semblé qu'une étude plus attentive du phénomène devait avoir une certaine importance, et les considérations que j'ai trouvées dans la Note de M. Faye m'ont engagé à persévérer dans cette voie. Je donne ici les résultats les plus importants de mes expériences et de mes observations.

I. — Mode d'expérimentation.

Quand il s'agit des plaques et des membranes solides, on se sert de sable pour mettre en évidence la position des lignes nodales. Ce procédé est loin d'être parfait, car pour mettre le sable en mouvement il faut un effort assez considérable et les lignes obtenues ne correspondent qu'au mouvement le plus énergique obtenu par l'ébranlement. Cet ébranlement final ne donne aucun renseignement sur les mouvements intermédiaires, par exemple, lorsque l'ébranlement s'éteint. Tout le monde sait aussi depuis Faraday que si le sable est trop léger, comme la poudre de lycopode, les mouvements de l'air au-dessus de la plaque ont une grande influence sur le résultat final.

S'agit-il des membranes tendues? On sait avec quelle facilité les résultats obtenus changent par de légères variations dans l'état hygrométrique, dans la tension et dans la nature du cadre qui participe à l'ébranlement, et enfin aussi par la manière dont l'ébranlement est produit. Ces critiques sont bien connues de tous ceux qui se sont occupés de ce sujet délicat; mais il était nécessaire de les rappeler pour faire ressortir les avantages de la méthode optique que j'ai employée.

Je rappellerai encore que Savart a essayé de se servir des images produites par une plaque polie pour mettre en évidence le déplacement des lignes nodales sur une plaque circulaire. J'ai essayé moi-même de rendre sensibles par projection les vibrations d'une lame de verre couverte de tain sur une de ses faces; mais les effets que j'ai obtenus ont été insuffisants, probablement par suite du trop faible déplacement des molécules de la surface. On arrive à de meilleurs résultats avec des membranes en papier doré.

Pour les liquides, dont je m'occupe plus spécialement dans ce Mémoire, au lieu de produire le mouvement en sou-

levant le vase ou par un simple choc, comme le faisait M. Faye, je produis un ébranlement continu avec un diapason suffisamment lourd, soit en touchant avec son pied le vase plein de liquide, soit en touchant simplement la table sur laquelle le vase repose avec le diapason mis en vibration. Lorsqu'on veut obtenir encore plus de régularité dans le mouvement, on peut placer le vase sur la caisse du diapason lui-même. Cette disposition permet de continuer indéfiniment l'effet produit et de faire varier son intensité. Il m'est arrivé, à défaut de diapason, par exemple pour ut_{-1}, de me servir de la table d'harmonie du piano à queue.

On peut obtenir par ces divers procédés un plissement de la surface d'une fixité remarquable et observer non plus une ondulation seule, mais le résultat général d'un ébranlement régulier sur toute l'étendue du liquide.

Quant au mode d'observation, on peut regarder avec une lunette la surface du liquide, comme le faisait M. Faye, ou bien projeter sur un écran la surface du liquide fortement éclairée. Pour obtenir cette projection, un faisceau de rayons solaires horizontal est renvoyé par un premier miroir sur la surface du mercure; celui-ci réfléchit la lumière sur un second miroir qui rend de nouveau le faisceau horizontal, et le renvoie sur une lentille à l'aide de laquelle on produit une image amplifiée de la surface du bain (*fig.* 1, *Pl. I*).

Cette image projetée peut acquérir une fixité assez grande pour permettre d'en prendre des épreuves photographiques.

Cependant cette image ne reproduit pas exactement la surface du liquide telle qu'elle se présente à l'œil armé d'une lunette: elle donne seulement la nature des réflexions qui s'effectuent sur le liquide, et il faut se rappeler que les lignes brillantes sont fournies par les parties les plus élevées des ondulations et par les plus profondes des creux, et que les points brillants sont ceux qui sont produits par la rencontre des ondulations ou des dépressions.

Quand il s'agit des liquides transparents, on peut voir au fond du vase se dessiner des lignes brillantes qui ont la même origine que les précédentes, et qui pourront servir aux mêmes études. On peut, d'ailleurs, produire aussi des réflexions à la surface de ces liquides transparents en rendant le faisceau incident plus oblique. Je ne me suis servi de sable que dans quelques circonstances particulières que j'aurai soin de signaler. Les liquides visqueux, les huiles, ne produisent pas d'effets appréciables.

J'avais espéré pouvoir fixer ces ondulations en les produisant dans un alliage en fusion; mais, au moment de la solidification, la surface se déforme par suite de la cristallisation, et les résultats sont incertains.

J'ai été plus heureux en versant, à la surface du mercure, pendant que le diapason vibre, de l'acide stéarique en fusion; celui-ci se solidifie et donne l'image inverse de la surface du mercure.

Quant aux vases, si l'on ne peut les avoir en verre, on pourra les façonner très-simplement en creusant des morceaux de bois, ou en implantant des morceaux de verre sur une base en bois et réunissant les pièces avec du mastic. Pour obtenir de bons effets, le vase doit avoir des dimensions assez petites et ne pas dépasser 1 décimètre [1].

Des vases rectangulaires.

Après avoir projeté l'image du mercure dans des vases rectangulaires, on peut donner sur la table des coups précipités et projeter ainsi les ondes des frères Weber et de M. Faye, ondes fugitives qui s'éteignent instantanément et forment deux systèmes de lignes aux côtés perpendiculaires entre eux. Je n'ai pu produire que très-rarement les ondes

---

[1] Il faut avoir soin que le vase ait la même forme extérieure que la cavité intérieure.

obliques dont parle M. Faye, et je ne puis attribuer leur formation qu'à un rebondissement secondaire et partiel, M. Faye ayant remarqué lui-même qu'elles ne se forment que pour les chocs les plus forts.

Le diapason rend l'image fixe et plus facile à observer, et, lorsque le son est devenu pur et la vibration uniforme, on peut voir, parallèlement à chaque côté, deux systèmes de lignes brillantes renforcées de deux en deux. Les lignes brillantes sont formées par les arêtes des ondulations; les lignes plus faibles interposées sont formées par les creux; les rencontres des ondulations ou des creux forment des centres brillants. Les systèmes de lignes perpendiculaires donnent lieu à deux systèmes de carrés, les uns brillants, les autres plus faibles, les carrés de chaque système ayant pour sommets les centres des autres qui forment des points très-brillants. On peut encore comparer l'effet produit à celui de croix brillantes, à quatre branches égales, dont les quatre sommets et le milieu seraient occupés par des masses brillantes (*fig.* 2).

Pour obtenir, toutefois, ces effets bien nets, il faut que le diapason ne produise pas des harmoniques trop intenses; les effets produits par ces harmoniques se superposeraient à ceux de l'ébranlement principal, et l'image ne présenterait plus à l'œil qu'une réticulation compliquée.

Il est surtout intéressant de constater ce qui se passe lorsque l'ondulation s'éteint : on voit alors les raies parallèles aux petits côtés disparaître les premières, et il ne reste que celles qui sont parallèles aux grands côtés (*fig.* 3); d'autres fois, il ne reste que des ondes persistantes en zigzags formés d'éléments parallèles, et qui pourraient encore être l'origine des ondes réfléchies obliques de M. Faye (*fig.* 4).

La théorie des plaques et des membranes trouverait peut-être dans ces vibrations qui s'éteignent l'explication de certains faits expérimentaux trouvés par Savart, et qui semblent en désaccord avec la théorie mathématique.

Lois et théorie de ces phénomènes.

Par la rencontre de ces deux sortes d'ondes, la surface présente même à l'œil nu des fuseaux allongés dans deux sens perpendiculaires, et dont le nombre, sur une même ligne, dépend du nombre de vibrations du diapason.

En prenant successivement des diapasons donnant ut_2 et ut_1, on constate que la distance des raies est, pour le second, double de la première; d'où cette loi : *La largeur des ondulations est en raison inverse du nombre de vibrations.*

Pour mesurer la largeur absolue de ces bandes pour tous les sons, il suffira de connaître celle qui correspond à un son donné, ut_2 par exemple. A cet effet, on peut se contenter de mesurer la largeur de la cuve et de la diviser par le nombre de raies correspondantes comptées sur l'image. J'ai ainsi obtenu pour ut_2 une largeur de $1^{mm},3$ ($0^m,0013$). Il faut remarquer toutefois que, la surface du mercure étant convexe sur les bords, la première raie a, par rapport à ces bords, une position incertaine, et qu'il peut arriver que sa distance à la paroi du vase soit plus petite que celle des raies prises au milieu, comme cela a lieu pour les plaques.

Cette loi des largeurs explique l'indifférence apparente de la surface liquide pour certains mouvements, indifférence signalée par M. Tyndall, et dont j'ai déjà parlé plus haut; c'est qu'alors la largeur de l'onde correspondant à l'ébranlement produit est plus grande que celle du vase, et que le mouvement ne se traduit plus que par de légers mouvements de toute la surface, sans plissements. On peut vérifier cette explication en creusant dans un morceau de bois une rigole de 1 millimètre de large et de quelques centimètres de long; le morceau de bois étant attaqué par le diapason ut_2, l'image projetée du mercure ne présentera que des plis perpendiculaires à la longueur. Une rigole circu-

laire de même dimension et de quelques centimètres de diamètre produit une image fort intéressante. On conçoit aussi pourquoi les effets de deux sons différents peuvent se superposer sans se nuire. Deux diapasons à l'unisson ne donneront qu'un système de raies plus renforcé; qu'on vienne à chauffer l'un d'eux, et aussitôt l'image accusera la différence de hauteur par l'apparition d'un nouveau système de raies dans l'intervalle du premier. Cette expérience est aussi sensible que celle des figures acoustiques de M. Lissajous.

Si l'on remplace le mercure par l'eau, on peut avoir une image projetée, moins brillante évidemment, mais sur laquelle on peut constater que la distance des raies est la même que pour le mercure; d'où cette seconde loi : *La distance de deux raies correspondant à un même son du diapason est indépendante de la densité du liquide.*

Il me semble que l'on peut appliquer à l'explication de ces plissements fixes la méthode de Seebeck et de M. Terquem, que l'on trouve à peu près indiquée dans l'Ouvrage des frères Weber.

Quand on incline, en effet, un vase rectangulaire, la surface libre, qui reste toujours horizontale, augmente en raison inverse du cosinus de l'angle d'inclinaison. Il s'ensuit que les molécules sont soumises à un double mouvement, l'un dans le sens vertical, l'autre dans le sens horizontal donnant une résultante inclinée. Lorsqu'on laisse retomber le vase, les actions inverses produisent une résultante en sens inverse, de sorte que les molécules sont soumises à des mouvements obliques et de sens contraire, qui se propagent dans le liquide; mais, si la face opposée se soulève à son tour, il naît un nouveau mouvement *consécutif au précédent* et se propageant en sens inverse. De là des plissements de la surface aux points où les deux mouvements marchent à la rencontre l'un de l'autre, et des creux là où ils s'éloignent.

Ce que nous venons de dire est vrai aussi pour les deux

autres faces rectangulaires qui se soulèvent à leur tour dans le cas d'une trépidation continue, donnant un second système d'ondes perpendiculaire au premier. Il se produit ainsi des sommets ou points culminants là où se rencontrent toutes les composantes convergentes et des creux aux points où se rencontrent les composantes divergentes. On conçoit que, si le mouvement est irrégulier dans un sens, les ondes cessant d'être parallèles aux côtés donnent des plissements obliques.

Les variations de grandeur de la surface libre produisent les mêmes effets sur la pellicule terminale qui agit comme une fine membrane tendue, de telle sorte qu'on doit s'attendre à trouver à la fois les effets des plaques et ceux des membranes. Toutefois, les réactions intérieures des molécules étant à peu près nulles, on obtient des figures simples si le son est pur, et elles ne se compliquent que si le mouvement transmis est lui-même complexe. Ajoutons que la nécessité de saisir la plaque ou de traverser la membrane par un crin, pour produire leur vibration, introduit un élément de complication qui n'existe pas pour les liquides.

On trouve dans les planches de l'Ouvrage des frères Weber les dessins d'une observation sur des vases carrés dans lesquels le liquide est simplement bombé au milieu, ou divisé vaguement en quatre parties.

Des vases circulaires.

Un vase circulaire de verre, aussi mince que possible, un vase à précipité, par exemple, contenant du mercure, est mis à la place du vase rectangulaire. On voit alors se dessiner, sous l'influence des vibrations du diapason, des lignes circulaires équidistantes coupées par des rayons également équidistants. L'intersection de ces deux sortes de lignes dessine de petits trapèzes à base curviligne. Le centre est très-

brillant. Si le vase est touché directement par le diapason, on voit se dessiner une croix sans vibration correspondant aux lignes nodales du vase. En même temps une croix brillante de petite étendue part du centre au milieu des secteurs vibrants (*fig.* 7).

Lorsque le vase n'est pas exactement circulaire, il se forme deux centres et deux systèmes de nodales qui se coupent. J'ai pu obtenir artificiellement ce résultat en faisant creuser dans un bloc de bois un vase formé par l'intersection de deux cercles à centres très-voisins.

Lorsque la vibration s'éteint, deux des parties vibrantes disparaissent les premières; il en est de même des lignes en rayon, et il ne reste plus que deux secteurs opposés (*fig.* 9).

On peut attaquer le vase à l'archet et voir à l'œil nu la surface du mercure se diviser encore en petits trapèzes. Lorsque le mouvement vibratoire est très-énergique, les composantes qui agissent dans chaque petit trapèze sont assez puissantes pour projeter le mercure en gouttelettes très-fines. C'est ce qui arrive si, à l'exemple de M. Tyndall, pour projeter la surface liquide, on verse de l'eau dans un timbre de Savart en vibration; ces gouttelettes forment alors un brouillard qui rend la projection confuse.

J'ai encore mis ces résultats en évidence par une méthode dont le principe est dû à Faraday.

J'ai versé, à la surface du mercure, une couche d'eau, et j'ai laissé les poussières et les impuretés s'accumuler à la surface de séparation des milieux. En attaquant ensuite le vase à l'archet, on voit le sable dessiner des lignes circulaires, en laissant vide la croix sans vibrations; en même temps le sable s'accumule en petits tas dans les parties vibrantes. Il est à remarquer que les lignes circulaires et concentriques de ces poussières, pourtant si fines, ne présentent pas de traces des lignes en rayons que la projection dessine cependant avec tant de netteté (*fig.* 8).

Ces résultats sont suffisamment d'accord avec ceux que

donneraient des plaques ou des membranes circulaires; il faut seulement remarquer que les figures correspondent toujours à ce que l'on appelle des *figures simples*, les complications dans les plaques circulaires provenant surtout, comme l'a fait voir M. Duhamel, de ce que les diverses parties de la plaque ne rendent pas le même son, le centre rendant un autre harmonique que la circonférence.

Des vases triangulaires.

Ces vases peuvent se former très-simplement en implantant dans un bloc de bois triangulaire trois lames de verre formant un triangle dont on mastique les angles.

Les lignes nodales obtenues avec le diapason sont perpendiculaires aux côtés et forment trois systèmes qui dessinent des hexagones brillants, dont les centres sont les sommets d'hexagones plus faibles qui ont pour côtés les rayons des premiers. Les centres de ces hexagones sont sur des parallèles aux côtés. Il va sans dire que la figure est surtout régulière avec un triangle équilatéral : ce dessin est celui d'une ruche brillante. Il suit aussi qu'une même ligne, perpendiculaire à un côté, présente des parties alternativement brillantes et faibles, les secondes étant doubles des premières (*fig.* 5).

Si, au lieu de se servir du diapason, on se contente de produire un ébranlement ou de faire tomber un filet liquide, on produit alors des figures analogues à celles des plaques vibrantes, ou bien encore des ondes réfléchies parallèles aux côtés, comme en ont dessiné les frères Weber.

Lorsque la vibration s'éteint, l'un des systèmes de lignes persiste seul d'ordinaire, et la surface de l'image est traversée par des lignes perpendiculaires à l'une des bases (*fig.* 6).

J'ai fait des expériences comparatives avec des membranes triangulaires en baudruche, et j'ai obtenu le dernier résultat de lignes perpendiculaires à la base, en posant le pied du

diapason sur le sommet d'un angle. On voyait le sable s'aligner en bandes perpendiculaires au côté opposé; dans les autres cas, le sable présentait des mouvements dans lesquels il était difficile de discerner un ordre précis.

Avec ut_2, ut_1, ut_{-1}, l'image projetée est très-belle si le mercure est suffisamment pur.

Des vases elliptiques.

On connaît l'expérience classique des frères Weber sur des nappes de mercure elliptiques ([1]); elle consiste à faire écouler, d'une manière continue et avec une vitesse déterminée, du mercure au foyer de la nappe. L'effet obtenu est dû, comme le démontre la construction, à la combinaison des ondes circulaires directes et réfléchies à l'autre foyer. Le résultat est tout différent quand on opère par des vibrations extérieures imprimées à la masse du vase. De simples chocs sur la table, même avec les grandes cuves avec lesquelles on répète ordinairement l'expérience des deux physiciens, suffisent pour faire naître des figures toutes différentes où l'on peut reconnaître la développée de l'ellipse.

J'ai fait creuser une petite cuve en ellipsoïde avec un contour extérieur aussi elliptique. La cuve étant pleine de mercure et l'image de la surface étant projetée, on voit paraître, par la vibration du diapason, d'abord les deux axes avec des lignes parallèles au grand axe, puis des éléments d'ellipses homofocales interrompues à la développée de l'ellipse; quant aux foyers, ils sont marqués par deux nœuds allongés. La développée est dessinée, non par une ligne spéciale, mais par une dépression dans les lignes longitudinales; c'est, du reste, la seule manière dont se manifestent les lignes en rayons des vases circulaires. On voit quelquefois plusieurs

([1]) Cette expérience est figurée dans plusieurs Traités; *voir*, par exemple, *Pl. XXVI*, *fig.* 30, de la *Physique* de Pouillet.

de ces développées qui sont dues à ce que le vase n'est pas exactement un ellipsoïde; enfin, dans le losange formé par la développée, on voit reparaître les croix rectangulaires des vases rectangles; seulement les directions des branches sont parallèles au grand et au petit axe. Ces lignes, parallèles au petit axe, sont plus fortes que les autres. Avec ut_2 et surtout ut_3, ces lignes, parallèles au petit axe, m'avaient paru droites; mais, en prenant ut_1 et surtout ut_{-1}, j'ai vu ces branches se recourber en hyperboles, qui ont pour foyers le foyer de l'ellipse (*fig.* 10).

Je dois ajouter que la partie de l'image située au delà du foyer est traversée par trois ou quatre lignes elliptiques beaucoup plus espacées et qui pourraient être dues à la pellicule tendue de la surface du mercure.

Les bords de la nappe de mercure étant convexes, il est difficile de suivre ce qui se passe près des parois de la cuve. Lorsqu'on rend bien nette l'image de cette région, on constate qu'il se passe à la partie inclinée, tout près des bords, des mouvements locaux qui font reparaître des carrés et des centres brillants.

Lorsque le mouvement s'éteint, il ne reste plus que les deux axes et les lignes parallèles au grand axe; la développée et les lignes intérieures disparaissent les premières.

Avec des vases de forme quelconque, on peut obtenir les effets les plus variés; c'est ainsi que, avec un vase rectangulaire dont les faces latérales étaient plus épaisses au milieu, de manière à figurer deux triangles tronqués, on voit, au milieu des carrés et vers les bases, les hexagones des vases triangulaires.

Phénomènes naturels qui se rapportent aux expériences précédentes.

Les mouvements que nous venons d'étudier interviennent dans un certain nombre de phénomènes naturels d'observation journalière.

C'est ainsi que, dans un bassin dont le centre est occupé par un jet d'eau, il est facile de suivre à l'œil les ondes incidentes et réfléchies, ces dernières finissant par couper les premières à angles droits; aussi le Soleil donne-t-il, au fond du bassin, des images en carrés brillants. On peut encore observer ces effets lorsque deux nappes liquides se rencontrent sous un angle plus ou moins incliné. Chacun des courants donne lieu à un système de lignes parallèles, dont la largeur varie avec la vitesse, et ces deux systèmes se rencontrant forment des quadrilatères saillants creusés au milieu. Dans la plupart des cours d'eau, il est facile de reconnaître ces deux systèmes d'ondes plus ou moins rectangulaires, et je l'ai observé même en pleine mer.

Je rappellerai aussi que le vent produit des rides qui sont le plus souvent formées d'ondulations de diverses largeurs, comme celles que forment les sons principaux et leurs harmoniques.

Les vibrations peuvent se traduire dans une masse d'eau indéfinie par les mouvements du sable qui se dépose au fond. C'est ainsi que j'ai pu observer, à la petite plage de Palavas, près de Montpellier, l'action des vagues régulières sur le sable, même à une assez grande profondeur.

Lorsque la mer est calme, au matin, et que les vagues viennent mourir sur le bord, il se forme, sur le sable du fond, des lignes régulières parfaitement équidistantes et d'une épaisseur régulière; ces petites bandes de sable ne sont pas arrangées en tas, mais en lames planes d'une largeur de 2 centimètres. Dans une de mes observations, la distance de deux bandes était de 12 centimètres environ, ce qui donne, en admettant, pour ut_2 ou 250 vibrations, la longueur de $1^{mm},3$ trouvée plus haut, 2,6 de vibrations par seconde. On voit de plus, à chaque vague, le sable se soulever entre les raies, en petits tourbillons équidistants, l'espace compris entre chaque tourbillon correspondant à des nodales qui ne se traduisent pas par des mouvements du

sable (*fig.* 11); néanmoins ces deux systèmes de nodales se traduisent encore par des carrés brillants que le Soleil projette au fond de l'eau.

J'ai pu constater l'existence de ces raies jusqu'à une distance de 100 mètres de la plage et à une profondeur de 8 ou 10 mètres.

En un autre point de la plage, un peu creusée en anse, deux systèmes de vagues se rencontraient et formaient sur le sable du fond deux systèmes de lignes se coupant obliquement et entre lesquelles le sable se creusait en cavités assez profondes (*fig.* 12).

J'ai observé les mêmes phénomènes, en dehors de l'eau, sur le sable de la plage, ce qui semblerait indiquer que l'air de la terre heurtant celui de la mer produit des vibrations analogues à celles des liquides. Le sable se présente encore en lignes parallèles équidistantes, et dans lesquelles on peut souvent distinguer un autre système de lignes perpendiculaires moins prononcées.

Souvent aussi on peut constater sur le sable deux systèmes de lignes se rencontrant obliquement et entre lesquelles le sable se creuse en cavités, comme dans le fond de la mer.

Enfin les nuages présentent aussi souvent des dispositions du même ordre. Il m'est arrivé maintes fois de constater cette disposition en bandes parallèles sur les nuages, principalement du côté de la mer, lorsqu'un vent de terre régulier se levait et venait frapper l'air de la mer. Le phénomène était toujours, pour moi, précurseur du beau temps; il semble donc que les mouvements de l'air sont accompagnés de vibrations analogues à celles que présente une nappe liquide ou deux nappes en mouvement qui se rencontrent.

Ces phénomènes peuvent avoir en Géologie une certaine importance pour expliquer certains plissements réguliers et équidistants que présentent quelquefois des couches stratifiées. Je me souviens, du reste, avoir entendu M. Duval-

Jouve caractériser ainsi des tas réguliers de cendres volcaniques, qu'il appelait des *coups de vent fossiles.*

Dans les couronnes que forme l'hydrogène phosphoré ou quelquefois la fumée des locomotives sous l'influence du jet de vapeur intérieur, on peut remarquer des anneaux verticaux perpendiculaires au plan de la couronne, et qui sont absolument semblables à ceux que l'on obtient avec une rigole circulaire de mercure.

Des plissements produits dans l'écoulement des liquides.

Lorsque les liquides s'écoulent régulièrement dans un canal, les obstacles que présentent les bords, ou simplement le frottement contre les parois, suffisent à faire naître des plissements qui se coupent suivant un angle plus ou moins grand selon la vitesse.

On peut obtenir de ces plissements fort curieux en disposant des obstacles sur une planche que le liquide doit parcourir sous une faible épaisseur.

C'est ainsi qu'en disposant des clous sur les points de rencontre de deux systèmes de lignes inclinées de manière à former des losanges, et faisant arriver une mince nappe d'eau, on obtient une réticulation très-régulière de la surface. Ce phénomène peut donner lieu à une très-brillante projection avec le mercure. Toutefois ce résultat n'a lieu que pour une certaine vitesse, et lorsque cette vitesse est dépassée on voit se former, dans l'intérieur des grands losanges, des losanges plus petits indiquant la production de mouvements secondaires. La vitesse d'écoulement se trouve naturellement modifiée par la présence de ces obstacles, et la modification est différente suivant la vitesse du liquide. Cette expérience pourrait servir à mettre en évidence l'influence des obstacles sur les écoulements de fluides en général.

Lorsqu'on fait écouler de l'eau par une bouteille ou une carafe à ouverture assez large, ces plissements se produisent

à partir du point où la nappe se rétrécit pour s'engager dans le goulot. Ces deux vitesses obliques à la sortie peuvent servir à expliquer simplement les formes singulières que peut prendre la veine liquide à la sortie. La plus fréquente de ces formes est celle d'anneaux aplatis et alternativement perpendiculaires, le premier étant perpendiculaire au plan de l'ouverture. En modifiant la vitesse, on peut transformer ces anneaux en simples renflements analogues à ceux que présente une veine liquide qui s'écoule par une ouverture horizontale pratiquée en mince paroi.

On pourrait même essayer de rattacher ce dernier phénomène aux précédents en considérant la pellicule liquide extérieure qui termine la veine comme un obstacle qui doit changer peu à peu la vitesse et la direction des molécules intérieures. C'est là, d'ailleurs, une question d'Hydrodynamique générale, que je ne peux qu'indiquer ici.

Des vibrations dans les veines liquides au contact d'une nappe liquide.

Si l'on fait écouler un mince filet liquide par un robinet vertical, de sorte que le liquide s'écoule avec une faible vitesse, on obtient une veine cylindrique transparente qui présente, au point où elle touche le liquide du vase inférieur, une série de renflements et de rétrécissements qu'il m'a paru intéressant de signaler.

Cette forme particulière de la veine liquide s'obtient surtout lorsque le liquide s'écoule sans refouler celui du vase et que la couche extérieure de la veine semble se continuer avec la surface du liquide inférieur. Le plus souvent, lorsque cet effet est obtenu, la nappe liquide se plisse, indiquant ainsi que le mouvement se continue de la veine à la nappe liquide.

Avec du mercure pur, en projetant sur la veine un faisceau lumineux, on voit les anneaux marqués par autant de points brillants. Le mouvement peut se propager

jusqu'à une hauteur de 1 décimètre environ au-dessus du niveau du liquide inférieur (*fig.* 13).

Ces renflements sont surtout marqués lorsqu'une bulle d'air s'est introduite dans la veine. La bulle prend alors une forme allongée et renflée en grain de chapelet (*fig.* 14).

Avec des liquides de nature différente, le robinet étant également ouvert, la largeur de ces renflements est la même, ce qui est d'accord avec les propriétés connues des liquides.

Quand la surface du vase se rapproche de l'ouverture, il arrive un moment où la partie de la veine dans laquelle ont lieu ces renflements atteint l'orifice lui-même; alors les vibrations se déforment, leur nombre diminue, tandis que la section inférieure de la veine au point de contact du liquide du vase devient de plus en plus petite (*fig.* 15).

En approchant toujours de l'orifice, la veine finit par se transformer en une goutte sphérique ne touchant la surface que par un point, pour ainsi dire, comme si le liquide supérieur ne mouillait pas la surface inférieure. Il y a là, au contact des deux surfaces, des phénomènes capillaires compliqués d'effet dynamique. La dépense est alors considérablement amoindrie, à tel point que, si l'écoulement se fait sans charge, avec un verre à expérience par exemple, l'écoulement peut cesser, et l'on voit la goutte remonter dans le vase supérieur. C'est surtout avec le mercure que ce dernier résultat est remarquable. Avant de se rompre la goutte de mercure prend un aspect figé comme une goutte de suif (*fig.* 16).

En recevant la veine liquide contre une lame de verre, on obtient des résultats analogues.

On peut conclure de ces observations que, lorsqu'une veine liquide choque une nappe liquide avec une faible vitesse, il se produit dans la veine des vibrations ascendantes qui se propagent à une certaine hauteur; que ces vibrations se traduisent par des renflements et des étran-

glements équidistants, et qu'ils ont une certaine influence sur la dépense lorsqu'ils se font près de l'orifice.

Application des phénomènes qui précèdent à l'explication de la lumière stratifiée.

On sait que le P. Secchi, dans son Ouvrage sur l'*Unité des forces physiques*, admet que l'électricité dynamique n'est autre chose qu'un écoulement de fluide, et qu'il s'efforce d'expliquer les phénomènes électrodynamiques par ceux des liquides en mouvement.

En suivant cette marche on peut, je crois, tenter une explication de la lumière stratifiée en se rapportant aux stries des liquides qui s'écoulent contre un obstacle ou aux vibrations d'une veine liquide contre une nappe liquide. Il suffit d'admettre, ce qui est d'ailleurs fort probable, que ces stratifications sont dues à des différences de densité dans le fluide qui s'écoule. On ne peut alors qu'être frappé de l'analogie des stries dans l'œuf électrique autour du pôle inférieur avec les rides d'une nappe d'eau contre un obstacle.

Lorsqu'on rapproche les deux pôles, on voit le nombre des stries diminuer et se réduire même à une seule, comme nous avons vu tout à l'heure les stries d'une veine liquide se réduire à une seule lorsqu'on approche le réservoir de l'orifice d'écoulement.

Dans les tubes de Geissler, la stratification se produit toujours avec la bobine de Ruhmkorff; or ici les deux pôles ont des tensions différentes, et le plus faible ne peut agir que comme un obstacle contre lequel vient choquer le courant de l'autre pôle.

Avec la machine de Holtz, on n'obtient pas ordinairement de stries, parce que ces deux pôles ont la même tension et que le conflit électrique est trop énergique; mais que l'on vienne à mettre une résistance à l'un des pôles ou simplement une couche d'air pour produire une distance explosive, et la stratification se produira aussitôt.

Des vibrations communiquées aux nappes liquides de forme déterminée, par M. A. Barthélemy.

Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 11. Fig. 12. Fig. 7.

Fig. 10.

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 1.

Fig. 15. Fig. 16.

Legay, imp. rue de la Bûcherie, 1. à Paris. Dulos sc.

J'ai encore observé le fait suivant : en tenant avec la main un tube à gaz raréfié et l'approchant d'une machine Caré en activité, je n'obtenais qu'une lueur continue tant que l'écoulement de l'électricité dans le corps se faisait sans commotion; mais, dès que la tension devenait suffisante pour produire une commotion au bras, alors la stratification éclatait de la main vers la source. La mauvaise conductibilité de la main ou du corps représentait l'obstacle contre lequel venait choquer le flux électrique.

Ainsi la lumière stratifiée serait produite par des vibrations dans le fluide qui s'écoule, vibrations produites par le choc contre un obstacle matériel, comme dans l'œuf électrique, ou contre un courant contraire de moindre intensité (bobine de Ruhmkorff, machine de Holtz), ou enfin contre une nappe indéfinie en repos, comme cela peut avoir lieu pour un tube de Geissler que l'on tient à la main.

EXPLICATION DE LA *PLANCHE I.*

Fig. 1. Projection de l'image du mercure placé dans un petit vase sur la caisse du diapason en vibration.

Fig. 2. Image d'un vase rectangulaire, plein de mercure, lorsque la vibration est simple; on voit les lignes alternativement renforcées et les centres brillants.

Fig. 3 et 4. Les vibrations finissantes.

Fig. 5. Image projetée d'un vase triangulaire soumis à la vibration du diapason et plein de mercure.

Fig. 6. La vibration finissante (effet obtenu aussi avec une membrane triangulaire).

Fig. 7. *Vase circulaire;* on voit la croix sans vibrations et les deux nodales du centre dans les quatre secteurs vibrants.

Fig. 8. Disposition du sable et des poussières très-fines sur le mercure et sous une couche d'eau, le vase ayant été attaqué à l'archet; on voit le sable former la croix sans vibrations et quatre petits tas en croix, partant du centre dans les parties vibrantes; le sable n'indique pas les rayons de la *fig.* 7 que l'on voit cependant très-bien à l'œil nu pendant le mouvement.

Fig. 9. La vibration qui finit.

Fig. 10. Projection de la vibration dans un vase elliptique.

Fig. 11. Disposition du sable au fond de la mer, près de la plage, la mer étant calme : on voit les tourbillons qui se produisent à chaque vague; les nodales sont planes, d'égale largeur et équidistantes.

Fig. 12. Effet de deux lignes nodales superposées dans une partie creusée en anse; ces dispositions (*fig.* 11 et 12) se retrouvent aussi sur le sable du rivage, sous l'influence du vent.

Fig. 13. Vibrations d'une colonne de mercure au contact d'une nappe liquide.

Fig. 14. Effet d'une bulle d'air introduite dans cette partie vibrante.

Fig. 15. La veine liquide, lorsque l'on rapproche le vase, réduite à trois parties vibrantes.

Fig. 16. La veine réduite à une partie vibrante, le liquide se présentant sous forme de goutte.

SUR LES ACIDES LACTIQUES ISOMÉRIQUES;

PAR M. J. WISLICENUS (¹).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Nous avons donné, dans le t. XXX de ces *Annales*, l'extrait d'un premier Mémoire de M. Wislicenus sur un isomère de l'acide lactique, l'acide hydracrylique. Ce savant chimiste ayant fait paraître depuis la suite de ses recherches, nous allons en rendre compte en analysant sommairement deux nouveaux Mémoires qu'il vient de publier sur les acides lactiques isomériques. Ces Mémoires ont pour objet les deux acides lactiques qui existent, suivant lui, dans la viande; l'un d'eux, l'acide paralactique, est optiquement actif, l'autre paraît dépourvu de cette propriété et est identique avec l'acide éthylénolactique qu'on peut obtenir par voie de synthèse.

I. — Acide paralactique ou acide sarcolactique optiquement actif.

Pour extraire cet acide de la viande ou de l'extrait de viande, on peut employer le procédé de Liebig. Celui que recommande l'auteur permet d'arriver rapidement au but et d'isoler les deux acides lactiques contenus dans la viande.

Une partie d'extrait de viande est dissoute dans 4 par-

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII, p. 302 (nouvelle série, t. XCI, nos 2 et 3); juin 1873.

ties d'eau tiède, et la solution est précipitée par 8 parties d'alcool à 90 degrés. Au bout de quelque temps, la liqueur alcoolique claire est décantée. Le résidu est repris par 2 parties d'eau tiède, et la solution est précipitée de nouveau par 4 à 5 parties d'alcool. Les liqueurs alcooliques réunies sont distillées au bain-marie, et le résidu brun est évaporé jusqu'à consistance d'un sirop clair. L'addition de 4 fois son volume d'alcool à ce résidu détermine un nouveau précipité. Ces précipités peuvent servir à la préparation des bases de la viande, etc.

La solution alcoolique est distillée au bain-marie, et le résidu, fortement acidifié par l'acide sulfurique, est agité avec 6 fois son volume d'éther pur. La solution éthérée laisse après l'évaporation de l'acide lactique encore impur et mêlé d'une petite quantité d'acide sulfurique. On fait bouillir cet acide avec du carbonate de plomb; on décompose la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, et l'on neutralise à chaud, par le carbonate de zinc, la solution débarrassée d'hydrogène sulfuré. On concentre jusqu'à ce que la liqueur laisse déposer des cristaux par le refroidissement, et on la mêle rapidement avec 4 ou 5 fois son volume d'alcool à 90 degrés.

La liqueur se trouble bientôt et laisse déposer une bouillie volumineuse de petits cristaux incolores qui finissent par se rassembler sous forme d'un dépôt plus cohérent. On recueille ce dernier sur un filtre, on le lave à l'alcool. La solution alcoolique abandonne après l'évaporation un sirop jaune qui laisse déposer encore quelques cristaux, surtout si on le mêle avec de l'alcool absolu. Celui-ci retient alors en dissolution le sel de zinc du second acide sarcolactique, l'acide éthylénolactique. La proportion de ce second sel, qui ne cristallise que difficilement relativement au premier, est faible, quelquefois insignifiante. Elle s'élève un peu lorsqu'on emploie la viande elle-même au lieu de l'extrait, davantage lorsqu'on opère avec certains liquides pathologiques.

Le sel de zinc cristallisable, obtenu par précipitation à l'aide de l'alcool, est encore mêlé avec une petite quantité du sel difficilement cristallisable. Pour le purifier, on le redissout et on le précipite de nouveau par l'alcool, et l'on répète ce traitement jusqu'à ce que l'eau mère alcoolique laisse, après l'évaporation, un résidu entièrement cristallin. On l'obtient à l'état de pureté en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante. Le rendement est en moyenne de 2 pour 100 de la quantité d'extrait de viande mise en expérience.

Propriétés du paralactate de zinc. — Ainsi que Liebig l'a établi, ce sel renferme $C^6H^{10}ZnO^6 + 2H^2O$. Lorsqu'il est pur, ses propriétés diffèrent sensiblement de celles que lui attribue M. Engelhardt. Par le refroidissement d'une solution non entièrement saturée, le sel se dépose sous forme d'une poudre cristalline grenue, apparaissant sous le microscope sous forme d'un amas de petits prismes de grandeur différente. Par l'évaporation lente, il se forme au fond du vase des prismes courts, épais, doués d'un éclat très-vif. Par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse, ce sel se sépare sous forme de cristaux aiguillés minces. La liqueur alcoolique reste souvent claire et se prend alors en une bouillie épaisse lorsqu'on y projette quelques cristaux du sel de zinc.

Le paralactate de zinc à 2 molécules d'eau de cristallisation est environ 3 fois plus soluble dans l'eau que le lactate ordinaire à 3 molécules d'eau. 1 partie de paralactate cristallisé exige 17,5 parties d'eau à 14 ou 15 degrés. Il est très-peu soluble dans l'alcool; 1 partie du sel cristallisé exige pour se dissoudre 964 parties d'alcool à 98 degrés C. bouillant, soit environ 1000 fois son poids d'alcool à l'ébullition. A froid l'alcool en dissout beaucoup moins.

Le paralactate de zinc exerce le pouvoir rotatoire à gauche. Son pouvoir rotatoire spécifique, calculé pour le sel cristallisé, est $= -7°,60$, pour une solution simplement saturée à froid.

Le paralactate de calcium renferme, d'après l'auteur, $4\frac{1}{2}$ molécules d'eau. Sa composition serait donc exprimée par la formule $2(C^6H^{10}ZnO^6) + 9H^2O$.

Transformation de l'acide paralactique en acide lactique de fermentation. — On sait que Strecker a observé ce fait important que l'acide lactique de la viande, longtemps chauffé de 130 à 140 degrés, se convertit en ce qu'on nomme l'*anhydride* de l'acide lactique de fermentation (acide bilactique $C^6H^{10}O^5$), lequel se forme lui-même par l'ébullition de cet anhydride avec de l'eau. Cette observation importante a été confirmée par M. Wislicenus. A 135 degrés la transformation dont il s'agit s'accomplit, mais très-lentement. Ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que le résidu se trouve entièrement converti en anhydride lactique. Une certaine quantité d'acide paralactique est entraînée avec la vapeur d'eau. Lorsqu'on porte la température à 150 degrés, en même temps qu'on fait passer un courant d'air sec dans l'appareil, il se condense dans le récipient des quantités notables de lactide formée par une déshydratation plus complète. Le point de fusion de ce corps a été trouvé de 124°,5. Ainsi, par l'action de la chaleur sur l'acide paralactique de 135 à 150 degrés, on peut obtenir les deux éthers anhydrides de l'acide lactique de fermentation, savoir l'anhydride lactique et la lactide.

Transformation de l'acide paralactique en anhydrides à la température ordinaire. — L'auteur a montré que, lorsqu'on abandonne l'acide lactique ordinaire longtemps à lui-même, il se convertit en anhydrides. L'acide paralactique se comporte de la même manière. Abandonné en consistance d'un sirop clair pendant neuf mois, dans le vide sec, il s'est converti en un sirop épais insoluble dans l'eau et renfermant près de 84 pour 100 d'anhydride lactique $C^6H^{10}O^5$.

Au bout d'un an, la préparation renfermait même 16 pour 100 de lactide $C^3H^4O^2$, en même temps que 84 pour 100 d'anhydride lactique. Ce mélange montre

un fort pouvoir lévogyre, $(\alpha) = -85^\circ,93$, tandis que l'acide paralactique lui-même dévie le pouvoir rotatoire à droite. En reprenant de l'eau, ces anhydrides régénèrent de l'acide paralactique; celui-ci a donc ses anhydrides propres.

Pouvoir rotatoire. — Son pouvoir rotatoire dextrogyre est faible et varie suivant la concentration : il s'abaisse fortement toutes les fois qu'on étend l'acide d'eau et s'élève de nouveau peu à peu, mais sans atteindre sa première valeur, lorsqu'on laisse reposer la solution pendant longtemps. L'auteur explique ces variations en admettant, d'une part, la formation d'anhydride lévogyre dans le sein même d'une solution d'acide paralactique, de l'autre celle d'un hydrate

$$C^3H^6O^2 + H^2O = \begin{array}{l} C^2H^4.OH \\ \mid \\ C(OH)^3 \end{array}$$

possédant un pouvoir rotatoire moindre que l'acide lui-même. Un échantillon d'acide paralactique qui avait été séparé du sel de zinc par l'hydrogène sulfuré, extrait de la solution par l'éther et obtenu par la vaporisation de l'éther, a présenté le pouvoir rotatoire spécifique $(\alpha) = +2^\circ,78$. Un acide paralactique qui ne renferme que quelques centièmes d'anhydride dévie le plan de polarisation à gauche.

On a indiqué plus haut le pouvoir rotatoire spécifique du paralactate de zinc. Le chiffre $(\alpha) = -7^\circ,60$ s'applique à la solution présentant le minimum de solubilité ou simplement saturée à froid. Les solutions sursaturées possèdent un pouvoir rotatoire plus faible : il est probable qu'elles renferment une certaine quantité d'un sel moins hydraté peut-être même de sel anhydre et moins lévogyre que le sel $C^6H^{10}ZnO^6 + 2H^2O$. En résumé on remarque les relations suivantes entre les pouvoirs rotatoires de l'acide paralactique et de ses dérivés.

L'acide $C^3H^6O^3$ montre le pouvoir dextrogyre le plus considérable.

L'acide hydraté $C^3H^6O^2 + H^2O$ montre un pouvoir dextrogyre moins considérable.

Le sel de zinc $C^6H^{10}ZnO^6$ exerce le pouvoir lévogyre le moins considérable.

Le sel hydraté $C^6H^{10}ZnO^6 + H^2O$ tourne plus fortement à gauche.

L'anhydride $C^6H^{10}O^5$ exerce le pouvoir lévogyre le plus considérable.

Décomposition de l'acide paralactique par l'acide sulfurique. — Chauffé à 140 degrés avec de l'acide sulfurique étendu, l'acide paralactique se convertit en aldéhyde et en acide formique, ainsi que M. Erlenmeyer l'a observé pour l'acide lactique ordinaire. L'auteur fait remarquer avec raison que la similitude de ce mode de dédoublement ne serait pas une raison suffisante pour conclure à l'identité de constitution des deux acides, l'acide paralactique pouvant peut-être se transformer en acide lactique à la température où ce dédoublement s'est opéré.

Oxydation de l'acide paralactique par l'acide chromique. — On sait que M. Dossios a signalé la formation de l'acide malonique comme produit d'oxydation de l'acide lactique de la viande; il a établi en outre que l'acide lactique de fermentation donne par l'oxydation de l'acide acétique et de l'acide formique (acide carbonique et eau). Il résulte des expériences de l'auteur que l'acide paralactique pur donne, lorsqu'on l'oxyde par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'acide formique; l'acide oxalique, si toutefois il s'en forme, n'a pas pu être constaté avec certitude.

Constitution de l'acide paralactique. — Les faits précédemment exposés, notamment la transformation facile de l'acide paralactique en anhydride lactique, et par suite en acide lactique de fermentation, en second lieu son dédoublement en aldéhyde et en acide formique sous l'influence de l'acide sulfurique, enfin la nature de ses pro-

duits d'oxydation, aldéhyde et acide acétique, ont conduit l'auteur à admettre que l'acide paralactique ne diffère pas par sa structure atomique de l'acide lactique de fermentation, et que le genre d'isomérie qui existe entre les deux acides n'est pas lié à une diversité dans l'arrangement réciproque des atomes, mais bien à une différence de structure géométrique de la molécule : c'est ce qu'il nomme l'*isomérie géométrique*. On conçoit, en effet, que, avec les mêmes matériaux arrangés dans un même ordre relatif, on puisse construire dans l'espace des figures différentes.

Nous ferons remarquer toutefois que l'auteur ne pose pas cette conclusion d'une manière absolue : il y arrive en quelque sorte par exclusion, après avoir discuté un certain nombre de formules qui lui semblent devoir être rejetées.

L'acide lactique de fermentation étant

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

l'acide paralactique pourrait être (1)

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C(OH) \\ |\rangle O \\ CH.OH \end{array} \quad \text{formule qu'on peut écrire} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \diagup OH \\ | \diagdown O \\ HC \diagup \\ \quad \diagdown OH \end{array} \qquad (1)$$

ou un polymère formé par l'union de 2 molécules ainsi constituées et liées par l'intermédiaire de 2 atomes d'oxygène.

---

(1) La formule

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH,OH \\ |\rangle O \\ CO\text{-}H \\ | \\ H \end{array}$$

donnée page 340 du Mémoire de M. Wislicenus renferme, par suite d'une faute d'impression, 1 atome d'hydrogène de trop.

Ces formules expliqueraient parfaitement les réactions de l'acide paralactique, la formation de l'acide acétique et de l'alcool. M. Wislicenus les rejette par la raison qu'elles ne rendent pas compte, selon lui, du pouvoir rotatoire de l'acide paralactique. L'acide hydracrylique, dit-il, qui possède une constitution analogue exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \\ |\!\!>O \\ HC(OH) \end{array}$$

est dépourvu du pouvoir rotatoire.

Il conclut que la formule de constitution de l'acide paralactique est celle de l'acide lactique de fermentation.

II. — Sur l'acide éthylénolactique.

Synthèse de l'acide éthylénolactique. — L'auteur a réalisé cette synthèse il y a quelques années, en décomposant par la potasse la cyanhydrine éthylénique, obtenue par l'action de la chlorhydrine éthylénique sur le cyanure de potassium

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2CAz \end{array} + KHO + H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OK \end{array}}_{\text{Ethyléno-lactate potassique.}} + AzH^3.$$

M. Wislicenus a inutilement cherché à se procurer la cyanhydrine du glycol éthylénique par un autre procédé, et n'a pas réussi jusqu'à présent à obtenir l'acide éthylénolactique à l'état de pureté parfaite. Toutefois il peut affirmer l'existence de cet acide comme quatrième isomère lactique.

Les propriétés des éthylénolactates rendent très-difficile l'étude de l'acide : ces sels sont très-solubles dans l'eau et

se dessèchent généralement dans le vide sous forme de masses gommeuses. Ce résidu renferme souvent quelques cristaux de lactates ordinaires, à cause de la formation simultanée d'une certaine quantité d'acide lactique de fermentation. En outre les sels dont il s'agit possèdent une grande tendance à former des combinaisons basiques. Enfin, lorsqu'on essaye de séparer l'acide éthylénolactique en agitant avec de l'éther la solution du sel potassique décomposée par l'acide sulfurique, il arrive que la solution éthérée renferme une certaine quantité du sel potassique qui se dissout en même temps que l'acide libre. Il en résulte que les sels que l'on prépare avec cet acide éthylénolactique sont toujours mêlés à une certaine quantité d'éthylénolactate potassique. Cela dit, l'auteur a analysé un éthylénolactate de sodium qui cristallise, quoique confusément, au sein de l'alcool. Ce sel perd de l'eau à partir de 120 degrés, en brunissant. Le sel de calcium se dessèche dans le vide en une masse gommeuse dans laquelle on reconnaît toujours quelques cristaux du lactate de fermentation.

Le sel de zinc forme le point de départ de toutes ces préparations. Pour l'obtenir, on ajoute un excès d'acide sulfurique au produit de l'action de la potasse sur la cyanhydrine éthylénique et l'on agite avec de l'éther. La solution éthérée étant évaporée, on ajoute de l'eau au résidu, on fait bouillir avec du carbonate de plomb, on décompose la solution par l'hydrogène sulfuré, et l'on sature par le carbonate de zinc, à l'ébullition, la liqueur préalablement débarrassée d'hydrogène sulfuré. Par l'évaporation, il reste un sel de zinc qu'on épuise par l'alcool; celui-ci laisse un résidu qui est principalement formé de lactate ordinaire. La solution alcoolique se dessèche dans le vide en une masse gommeuse fendillée. L'analyse a montré que ce produit renfermait encore 13 pour 100 de sel potassique.

L'éthylénolactate de zinc diffère essentiellement de l'hydracrylate, qui cristallise si facilement. Lorsqu'on le mêle avec une quantité équivalente d'éthylénolactate de cal-

cium, on n'obtient pas les cristaux du sel double de calcium et de zinc qui est caractéristique pour l'acide hydracrylique. En outre l'acide iodhydrique ne convertit pas l'acide dont il s'agit en acide β-iodopropionique.

Acide éthylénolactique de la viande. — On a décrit page 123 le procédé à l'aide duquel on parvient à retirer de l'extrait de viande un sel de zinc très-soluble dans l'alcool et incristallisable. L'acide de ce sel est considéré par l'auteur comme identique avec l'acide éthylénolactique obtenu par synthèse, bien qu'il ne l'ait pas plus obtenu à l'état de pureté que ce dernier. Il fonde cette opinion sur la comparaison des sels qui montrent des propriétés identiques, et sur cette circonstance que l'acide iodhydrique ne convertit pas l'acide éthylénolactique de la viande en acide β-iodopropionique.

RECHERCHES SUR LA SÉRIE ALLYLIQUE.

Nous plaçons ici un exposé de recherches récemment entreprises sur la série allylique par M. Tollens et ses élèves, recherches qui offrent quelques points de contact avec les beaux travaux de M. Wislicenus sur les acides lactiques. On verra que les vues de M. Tollens sur la constitution des composés allyliques et de certains acides lactiques diffèrent de celles qui ont été exposées par M. Wislicenus. C'est une discussion intéressante qu'il convient d'exposer aux lecteurs de ces *Annales*. L'étude de l'acide acrylique forme le nœud de ces recherches. Cet acide a été obtenu avec un isomère de l'acide bibromopropionique autrefois préparé par MM. Friedel et Machuca. L'acide β-bibromopropionique a donc été le point de départ de cette série de travaux. Il a été obtenu par l'oxydation de l'alcool bibromopropionique. En perdant 2 atomes de brome, il se convertit en acide acrylique.

SUR L'ACIDE β-BIBROMOPROPIONIQUE;

PAR MM. G. MÜNDER ET B. TOLLENS [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Les auteurs ont obtenu l'acide β-bibromopropionique en oxydant l'alcool bibromopropionique.

Pour préparer l'alcool bibromopropionique $C^3H^6Br^2O$, on fait agir le brome sur l'alcool allylique

$$C^3H^6O + Br^2 = C^3H^6Br^2O.$$

Pour cela, on introduit 180 grammes d'alcool allylique dans une cloche que l'on a renversée dans un seau à moitié rempli d'eau; on place dans la cloche une assiette renfermant 400 grammes de brome; on recouvre la cloche d'un obturateur en verre et on l'abandonne dans un endroit obscur. La réaction est terminée lorsque le contenu de l'assiette se mêle, sans réaction, au contenu de la cloche. Après avoir lavé le produit à plusieurs reprises avec de l'eau, on le distille dans un courant de vapeur d'eau. A cet effet on chauffe le bromure brut au bain d'huile à 260 degrés, et l'on fait arriver *à la surface* du liquide un courant de vapeur d'eau : celle-ci entraîne le bromure. Ainsi distillé, ce corps peut être purifié par distillation fractionnée. Il passe entre 210 et 214 degrés (non corrigé), en grande partie entre 212 et 214 degrés. 180 grammes d'alcool allylique fournissent 190 grammes de cet alcool propylique bibromé.

Pour l'oxyder, on en introduit 50 grammes dans une cornue avec 100 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,47 à 1,48; on place la cornue dans un bain-marie,

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII, p. 222 (nouvelle série, t, XCI, nos 2 et 3); juin 1873.

et l'on chauffe celui-ci *très-graduellement* à l'ébullition. Il passe des produits nitreux, en même temps qu'un corps oléagineux qui est du tribromure d'allyle. Le résidu, dans la cornue, est ou bien un liquide homogène qui laisse déposer par le refroidissement des quantités notables d'acide β-bibromopropionique, ou bien il est formé de deux couches, une oléagineuse et une aqueuse. Lavée plusieurs fois à l'eau froide (qui dissout de l'acide oxalique), la couche oléagineuse dont il s'agit, lorsqu'on l'évapore au bain-marie, se prend en une masse cristalline d'acide β-bibromopropionique. On exprime ces cristaux, on les fait fondre; après la solidification, on les exprime de nouveau et l'on continue ce traitement jusqu'à ce que leur point de fusion soit compris entre 62 et 64 degrés.

L'acide β-bibromopropionique cristallise en belles tables rhomboïdales qui rappellent l'hydrate de chloral. Son point de fusion est situé de 64 à 65 degrés; son point d'ébullition entre 220 et 240 degrés; mais ce dernier est difficile à déterminer, l'acide se décomposant partiellement à la distillation. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; 1 partie d'eau à 11 degrés en dissout 19,45 parties, 1 partie d'éther à 10 degrés en dissout 3,04 parties. Son odeur rappelle celle de l'acide propionique; au contact de la peau, il fait naître des ampoules.

Dans le but d'établir l'isomérie de cet acide avec l'acide bibromopropionique de MM. Friedel et Machuca [1], les auteurs ont étudié quelques éthers et sels de l'acide qu'ils ont préparé.

Éther méthylique $C^3H^3Br^2O^2.CH^3$. — Liquide oléagineux doué d'une odeur de fruits; point d'ébullition, 203 degrés sous la pression de 745 millimètres.

Éther éthylique $C^3H^3Br^2O^2.C^2H^5$. — Densité à zéro, 1,796; à 15 degrés, 1,777; point d'ébullition entre 211 et 214 degrés, sous la pression de 746 millimètres.

---

[1] *Bulletin de la Société chimique*; 1861, p. 116.

Éther allylique $C^3H^3Br^2O^2.C^3H^5$. — Liquide oléagineux doué d'une odeur désagréable. Densité à zéro, 1,843; à 20 degrés, 1,818. Point d'ébullition, 215 à 220 degrés.

Sel de potassium. — Difficile à obtenir à l'état de pureté, à cause d'un mélange avec du monobromacrylate, l'acide β-bibromopropionique perdant facilement HBr pour se convertir en $C^3H^3BrO^2$.

Sel d'ammonium $C^3H^3Br^2O^2.AzH^4$. — Magnifiques paillettes obtenues en saturant une solution alcoolique de l'acide avec une solution alcoolique d'ammoniaque, et ajoutant de l'éther.

Sel de calcium $(C^3H^3Br^2O^2)Ca + 2H^2O$. — Aiguilles soyeuses.

Sel de strontium $(C^3H^3Br^2O^2)^2Sr + 6H^2O$. — Longues aiguilles flexibles.

Ces deux sels ont été préparés en neutralisant une solution alcoolique d'acide β-bibromopropionique par les carbonates finement pulvérisés, et filtrant la solution alcoolique légèrement chauffée.

Sel d'argent $C^3H^3Br^2O^2Ag$. — Lamelles microscopiques obtenues par double décomposition.

En terminant, les auteurs discutent la constitution de l'acide β-bibromopropionique. L'alcool allylique étant $CH^2=CH-CH^2.OH$, l'alcool bibromopropionique doit être $CH^2Br-CHBr-CH^2.OH$ et l'acide β-bibromopropionique $CH^2Br-CHBr-CO^2H$. L'acide bibromopropionique de MM. Friedel et Machuca est probablement

$$CH^3-CBr^2-CO^2H.$$

TRANSFORMATION DE L'ACIDE β-BIBROMOPROPIONIQUE EN ACIDE ACRYLIQUE;

PAR MM. W. CASPARY ET B. TOLLENS [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Cette transformation a été effectuée avec de la poudre de zinc, qui enlève à l'acide β-bibromopropionique 2 atomes de brome.

$$\underbrace{C^3H^4Br^2O^2}_{\text{Acide } \beta\text{-bibromopropionique.}} + Zn = \underbrace{C^3H^4O^2}_{\text{Acide acrylique.}} + ZnBr^2.$$

L'opération s'exécute en dissolvant l'acide bromé dans 4 fois son poids d'eau, et en ajoutant alternativement à la solution de la poudre de zinc et de l'acide sulfurique étendu. Malgré la grande division de la poudre de zinc, on remarque à peine un dégagement d'hydrogène, mais l'opération est difficile à régler, et l'on peut remplacer la poudre de zinc par la grenaille. Le zinc étant dissous on distille le tout en ajoutant de l'eau, de temps en temps, jusqu'à ce que celle qui passe ne soit plus acide. Le produit de la distillation renferme l'acide acrylique avec une petite quantité d'acide bromhydrique. Pour enlever ce dernier, on sature la liqueur chauffée au bain-marie, par la litharge finement pulvérisée, on dirige de l'acide carbonique dans la solution refroidie, et l'on concentre la liqueur filtrée au bain-marie. Après avoir fait passer de nouveau un courant d'acide carbonique dans la solution froide, on la filtre et on la laisse évaporer spontanément au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. Au bout de quelques jours le tout se prend en un magma de belles aiguilles

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII, p. 240 (nouvelle série, t. XCI, nos 2 et 3); juin 1873.

soyeuses. C'est le sel de plomb de l'acide acrylique $(C^3H^3O^2)^2Pb$.

Ce sel se distingue par une tendance remarquable à la cristallisation ; les plus petites quantités de solution fournissent des aiguilles longues de 2 à 3 millimètres. Il se présente sous forme de belles aiguilles anhydres, ordinairement blanches, quelquefois verdâtres.

Acrylate d'argent $C^3H^3O^2Ag$. — Précipité blanc, caséeux, obtenu par double décomposition avec l'acrylate de sodium et le nitrate d'argent. Lorsqu'on le chauffe à 60 degrés dans la liqueur même où il s'est formé, il se dissout et se dépose par le refroidissement en cristaux.

Acrylate de calcium $(C^3H^3O^2)^2Ca$. — Ce sel a été obtenu en saturant par le spath calcaire l'acide acrylique séparé du sel de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré. Il cristallise en aiguilles hygroscopiques.

L'*acrylate de strontium* a été obtenu comme le sel précédent. Il forme de petites tables rhomboïdales.

Les éthers de l'acide acrylique ont été obtenus en enlevant du brome aux éthers de l'acide β-bibromopropionique. Ainsi pour obtenir l'*acrylate de méthyle*

$$C^3H^3O^2.CH^3,$$

on a traité le β-bibromopropionate de méthyle par un excès de zinc et d'acide sulfurique étendu, et l'on a distillé le tout, la réaction étant terminée. L'éther se trouve dans les premiers produits de la distillation, d'où on le sépare entièrement avec une solution de sel marin. Après l'avoir lavé 7 à 8 fois avec une solution de sel, on le dessèche d'abord sur du chlorure de calcium sec, puis sur du sulfate de cuivre, enfin sur du chlorure de calcium fondu.

L'éther méthylacrylique possède une odeur très-pénétrante, mais non désagréable. Il bout entre 80 et 85 degrés.

Acrylate d'éthyle $C^3H^3O^2.C^2H^5$. — On le prépare comme le composé méthylique. C'est un liquide doué d'une odeur éthérée pénétrante, mais non désagréable. Densité à

zéro = 0,9252; à 15 degrés = 0,9136. Point d'ébullition, 101 à 102 degrés. Densité de vapeur, 50 (H = 1).

L'éther brut mêlé d'alcool et d'eau a besoin d'être desséché sur le sulfate de cuivre anhydre qui lui enlève de l'eau, et sur le chlorure de calcium qui le débarrasse de l'alcool.

Acrylate d'allyle $C^3H^3O^2.C^3H^5$. — On l'a préparé en enlevant le brome au β-bibromopropionate d'allyle en solution alcoolique. C'est un liquide jaunâtre, doué d'une odeur piquante et désagréable. Il bout entre 119 et 124 degrés.

Lorsqu'on le soumet à la distillation ou qu'on l'abandonne à lui-même, il subit une modification curieuse. A un certain moment il se prend en une masse gélatineuse qui, étant chauffée, laisse de nouveau distiller de l'acrylate d'allyle. Le corps gélatineux est sans doute une modification polymérique. On connaît d'autres exemples de ce genre de réaction. L'auteur rappelle, à cet égard, l'action de la chaleur sur le styrol, sur les composés vinyliques (Hofmann, Baumann), sur l'acroléine (Redtenbacher), sur le bichloréthylène (Regnault), sur l'acide acrylique (Linnemann).

Ces sortes de polymérisations s'accomplissent seulement avec des composés non saturés.

Acide acrylique $C^3H^4O^2$. — On l'a obtenu en décomposant, par l'hydrogène sulfuré sec, de l'acrylate de plomb mêlé à du sable et chauffé au bain d'huile à 170 degrés. L'acide acrylique, qui a passé à la distillation, a été purifié par distillation fractionnée. Il bout vers 140 degrés. C'est un liquide doué d'une odeur piquante très-caractéristique, et semblable à celle de l'acide propionique. D'après M. Linnemann, il serait solide au-dessous de + 7 degrés. Les auteurs n'ont pas pu vérifier ce point de fusion. Sous l'influence prolongée de l'amalgame de sodium en solution alcaline, l'acide acrylique se convertit en acide propionique en fixant 2 atomes d'hydrogène. Il n'est pas capable de

s'hydrogéner en solution acide et par un traitement peu prolongé. Il s'unit avec énergie à 2 atomes de brome pour régénérer l'acide β-bibromopropionique.

SUR LA CONSTITUTION DES DÉRIVÉS ALLYLIQUES ET ACRYLIQUES;

PAR M. B. TOLLENS ([1]).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Dans ce Mémoire, l'auteur discute les formules de constitution des acides acrylique, β-iodopropionique, hydracrylique, glycérique, et combat les idées émises sur la constitution de ces acides par M. Wislicenus (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 247). Les formules attribuées à l'iodure d'allyle $CH^2 = CH - CH^2I$, et à l'alcool allylique $CH^2 = CH - CH^2.OH$ (Erlenmeyer) forment le point de départ de cette discussion. Ces formules sont acceptées aujourd'hui. Celle de l'acide acrylique $CH^2 = CH - CO^2H$, qui paraîtrait découler de la formule de l'alcool allylique, a été rejetée par MM. Wislicenus et Carstanjen.

M. Wislicenus admet pour l'acide acrylique et pour l'acroléine les formules

$$\begin{array}{c} CH^2 = C - CH.OH \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

et

$$\begin{array}{c} CH^2 = C - CH^2. \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

L'acide acrylique se convertissant en acide bibromo-

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII, p. 257 (nouvelle série, t. XCI, nos 2 et 3); juin 1873.

propionique en fixant Br^2, la constitution de ce dernier acide devrait être exprimée par la formule

$$CH^2Br - CBr - CH.OH, \quad (\text{O reliant } CBr \text{ et } CH)$$

formule très-peu probable et qui expliquerait difficilement la formation de cet acide par oxydation de l'alcool bibromopropionique $CH^2 Br - CHBr - CH^2.OH$, dont la constitution est fixée par celle de l'alcool allylique. Des objections du même genre peuvent être élevées contre la formule de l'acroléine proposée par M. Wislicenus. Quant à l'acide β-iodopropionique et à l'acide hydracrylique qui en dérive (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 247), cet éminent chimiste les représente par les formules

$$CH^2I - CH - CH.OH \quad (\text{O reliant } CH \text{ et } CH)$$

et

$$CH^2.OH - CH - CH.OH. \quad (\text{O reliant } CH \text{ et } CH)$$

M. Tollens combat cette manière de voir en faisant observer que la formation de l'acide succinique

$$CO^2H - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

à l'aide de l'acide cyanopropionique, qui est un dérivé direct de l'acide iodopropionique, milite en faveur de la formule $CH^2I - CH^2 - CO^2H$ pour cet acide. Dès lors le dérivé hydroxylé de l'acide β-iodopropionique, l'acide hydracrylique, devient

$$CH^2.OH - CH^2 - CO^2H;$$

et comme l'acide β-iodopropionique donne facilement de l'acide acrylique en perdant HI (comme aussi, d'un autre côté, l'acide acrylique donne de l'acide β-bromopropionique en fixant HBr, Linnemann), il en résulte que

l'acide acrylique doit nécessairement renfermer le groupe carboxyle CO^2H. A la formule

$$CH^2=C-CH.OH \quad (\text{C et CH liés par } O)$$

attribuée par M. Wislicenus à cet acide, l'auteur préfère par conséquent la formule

$$CH^2=CH-CO^2H,$$

qui est en harmonie avec la formule

$$CH^2=CH-CH^2.OH$$

attribuée à l'alcool allylique. Un autre argument en faveur de cette formule de l'acide acrylique, qui est en définitive l'ancienne formule, est tiré de la réaction de l'hydrogène naissant sur cet acide. Il peut fixer H^2 pour se convertir en acide propionique $CH^3-CH^2-CO^2H$. Cette formule de l'acide acrylique s'accorde aussi avec celle de l'acide hydracrylique (considéré comme un acide éthylénolactique) $CH^2.OH-CH^2-CO^2H$. On sait, en effet, que l'acide hydracrylique se convertit facilement en acide acrylique en perdant de l'eau.

Reste l'acide glycérique, auquel M. Wislicenus (*loco citato*) a attribué la formule

$$CH^2.OH-C.OH-CH.OH \quad (\text{C.OH et CH.OH liés par } O)$$

par cette raison que, selon lui, dans l'oxydation de la glycérine $CH^2.OH-CH.OH-CH^2.OH$, c'est l'hydrogène attaché à l'atome de carbone intermédiaire qui doit être attaqué par l'oxygène. M. Tollens fait remarquer avec raison qu'il n'en est pas ainsi dans l'oxydation du propylglycol, et que dans cette réaction, comme dans l'oxydation du glycol lui-même, c'est un groupe CH^2OH qui est attaqué.

$$\underbrace{CH^2.OH-CH.OH-CH^2.OH}_{\text{Propylglycol.}}+2O=\underbrace{CH^3-CH.OH-CO^2H}_{\text{Acide lactique.}}+H^2O.$$

Par ces raisons, il préfère maintenir la formule

$$CH^2.OH - CH.OH - CO^2H$$

pour l'acide glycérique. En résumé, aux formules données par M. Wislicenus il oppose les formules suivantes :

CH^2	CH^2I	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$
‖	│	│	│
CH	CH^2	CH^2	$CH.OH$
│	│	│	│
$CO.OH$	$CO\ OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Acide acrylique.	Acide β-iodopropionique.	Acide hydracrylique (acide éthylénolactique).	Acide glycérique.

SUR LA SYNTHÈSE DE LA CONICINE;

PAR M. HUGO SCHIFF[1]

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Nous avons fait connaître aux lecteurs de ces *Annales* les expériences de l'auteur sur la synthèse de la conicine. Un corps possédant la composition et la plupart des propriétés de cette base se forme par la déshydratation de la dibutyraldine, substance formée elle-même par l'action de l'ammoniaque sur 2 molécules d'aldéhyde butyrique.

$$\underbrace{2C^4H^8O}_{\text{Butyral.}} + AzH^3 = H^2O + \underbrace{C^8H^{17}AzO}_{\text{Butyraldine.}}$$

$$\underbrace{C^8H^{17}AzO}_{\text{Butyraldine.}} - H^2O = \underbrace{C^8H^{15}Az}_{\text{Conicine.}}$$

En publiant ses recherches sur ce sujet, l'auteur a fait des réserves expresses concernant l'identité ou l'isomérie

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 88 (nouvelle série, t. XC); janvier 1873.

de la nouvelle base avec la conicine naturelle; il a même relevé quelques légères différences de propriétés entre ces corps. Une étude attentive de la base artificielle a fait ressortir ces différences et a permis d'en constater d'autres, de telle sorte qu'il ne reste aucun doute sur l'isomérie des deux corps.

Pour déshydrater les butyraldines qui se forment lorsqu'on abandonne, pendant plusieurs mois, une solution de butyral dans l'alcool ammoniacal, l'auteur a chauffé le mélange dissous dans une petite quantité d'alcool, à plusieurs reprises en vases clos, à des températures qu'il a élevées graduellement, après chaque opération, de 130 à 150, 180 et même 200 degrés. Les produits basiques et volatils, formés après chaque chauffage, ont été séparés par un courant de vapeur d'eau, puis le résidu, repris par une petite quantité d'alcool, a été chauffé de nouveau. Les corps basiques ainsi obtenus ont été convertis en chlorhydrates, à l'effet de séparer les hydrocarbures formés en même temps; ensuite les chlorhydrates ont été décomposés par la potasse et les bases reprises par l'éther. La solution éthérée les a fournies par distillation.

On a obtenu ainsi deux produits dont l'un passait à la distillation entre 160 et 175 degrés, et l'autre entre 200 et 215 degrés. Le premier renfermait la base $C^8H^{15}Az$, isomérique avec la conicine; le second une base $C^{16}H^{27}Az$, formée par déshydratation de la tétrabutyraldine [1]. La base isomérique avec la conicine a reçu le nom de *paraconicine;* la base dérivée de la tétrabutyraldine a été nommée *paradiconicine.*

En ce qui concerne les propriétés physiques, la conicine et la paraconicine diffèrent légèrement par leurs densités, leurs coefficients de dilatation, leur solubilité dans l'eau, et notablement par le pouvoir rotatoire qui manque dans la base artificielle.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 128.

Les points d'ébullition sont sensiblement les mêmes : 168 à 170 degrés pour la base artificielle, sous la pression de 759 millimètres, toutes corrections faites; 168 degrés pour la base naturelle dans les mêmes conditions. Les densités sont les suivantes :

	Base naturelle.	Base artificielle.
A 0°	0,886	0,913
A 15	0,873	0,899
A 90	0,811	0,824

La dilatation des deux corps a été étudiée à l'aide d'un dilatomètre de H. Kopp : 824 volumes de la base naturelle à zéro ont occupé, à 90 degrés, 899 volumes, ce qui correspond à une dilatation de 1,000 à 1,091. 838 volumes de la base artificielle ont occupé, à 90 degrés, 909 volumes, ce qui correspond à une dilatation de 1,000 à 1,084. Ainsi la base naturelle possède un coefficient de dilatation un peu plus considérable, entre zéro à 90 degrés, que la base artificielle. La conicine est capable de dissoudre un peu plus d'eau que la paraconicine. Une solution aqueuse de cette dernière, chauffée à 60 degrés, devient moins laiteuse qu'une solution aqueuse de conicine, dans les mêmes circonstances.

Mais voici une différence notable dans les propriétés chimiques des deux substances : elle est de nature à établir leur isomérie avec certitude. En traitant la conicine par l'iodure d'éthyle, MM. Kekulé et de Planta ont obtenu l'éthyle-conicine, qui est une base tertiaire, décomposable par la potasse. La paraconicine, au contraire, donne, avec l'iodure d'éthyle, l'iodure d'un ammonium quaternaire qui n'est pas décomposable par la potasse. Il en résulte que la conicine naturelle est une base secondaire, c'est-à-dire renfermant encore 1 atome d'hydrogène directement uni à l'azote, tandis que la paraconicine est une basse tertiaire qui ne renferme plus d'hydrogène uni à l'azote. Ces faits fixent la constitution des deux bases. Se rapportant aux dé-

veloppements présentés dans son premier Mémoire, l'auteur propose les formules suivantes pour la conicine et la paraconicine :

Conicine.	Paraconicine.
$CH-CH^2-CH^2-CH^3$ $\Vert$ $CH-CH^2-CH^2-CH=AzH$	$CH-CH^2-CH^2-CH^3$ $\Vert$ $Az-CH=CH-CH^2-CH^3$

Comme confirmation des vues précédemment exposées, l'auteur cite encore ce fait que l'aldéhyde œnanthylique (œnanthol) est sans action sur la paraconicine, tandis qu'elle réagit sur la conicine avec élimination d'eau, preuve évidente que dans la première base l'hydrogène remplaçable du reste ammoniacal manque.

Les portions du mélange des bases qui avaient passé au-dessus de 180 degrés (180 à 195 et de 195 à 205 degrés) renfermaient, indépendamment d'une certaine quantité de paraconicine, une autre base plus riche en carbone, formant, avec le chlorure de platine, un sel double amorphe d'un jaune d'ambre et soluble dans l'éther. Cette base est la paradiconicine, $C^{16}H^{27}Az$, liquide oléagineux, bouillant vers 210 degrés. Cette base, traitée par l'iodure d'éthyle, donne immédiatement l'iodure d'un ammonium quaternaire, preuve qu'elle ne renferme plus d'hydrogène remplaçable.

Un autre fait intéressant est celui-ci. La paradiconicine se forme par l'action de la chaleur sur la paraconicine. A chaque distillation cette dernière laisse un corps oléagineux brun, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque : le résidu renferme de la paradiconicine.

DU MOUVEMENT ASCENDANT SPONTANÉ DES LIQUIDES DANS LES TUBES CAPILLAIRES (SUITE). — MODE D'EXPÉRIMENTATION ET RÉSULTATS;

PAR M. C. DECHARME,
Professeur de Physique à l'École Supérieure des Sciences et au Lycée d'Angers.

Le but de ces Recherches a été précédemment exposé (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 288, octobre 1872), ainsi que les résultats généraux des expériences. Il s'agit maintenant de faire connaître les divers modes d'expérimentation employés dans cette étude et les résultats particuliers qui ont été obtenus.

I. — MODE D'EXPÉRIMENTATION.

§ 1. — *Quantités à mesurer.*

L'étude du mouvement ascendant des liquides dans les tubes capillaires exige les mesures suivantes :

La détermination du diamètre intérieur des tubes ;

La mesure de la longueur de la colonne liquide soulevée par capillarité, au bout d'un temps déterminé ;

L'évaluation de ce temps ;

L'observation de la température du liquide et de l'air ambiant dans les différentes phases de chaque expérience particulière ;

La proportion des substances en dissolution dans les liquides soumis à l'expérience (après s'être assuré de leur pureté) ;

La détermination de la densité des dissolutions ;

La mesure de l'inclinaison des tubes.

Enfin le tracé graphique des courbes représentant le mouvement de chaque liquide type, dans des conditions

déterminées, rentre encore dans le domaine des mesures à prendre.

1° *Détermination du diamètre des tubes.* — Avant de procéder, par l'expérience et le calcul, à la détermination du diamètre d'un tube capillaire, il faut d'abord s'assurer, par un examen préalable, si ce tube est suffisamment cylindrique dans une assez grande partie de sa longueur. Or ce n'est pas une des moindres difficultés qui se présentent dans ces recherches, que de trouver réalisée cette importante condition.

Chacun sait que, d'après le mode même de fabrication, tout tube de verre ou de cristal, si capillaire qu'on le suppose, est nécessairement un peu conique, surtout si on le considère sur une longueur de 20 à 30 centimètres.

Cet inconvénient n'est pas très-grand lorsque le tube ne doit servir qu'à déterminer la hauteur capillaire à laquelle s'élèvera un liquide dans ce tube ; car il suffit alors de mesurer le diamètre au point où s'est arrêté le niveau du liquide (opération que l'on peut faire, les expériences terminées, en coupant le tube à la hauteur correspondante et évaluant au microscope, ou par tout autre moyen, le diamètre de la section). Mais quand on veut étudier le mouvement des liquides dans un tube capillaire, il faut, on le comprend, que ce tube soit, sinon absolument (puisque cela est impossible), mais suffisamment cylindrique dans l'étendue que devra parcourir le liquide sous l'influence de la capillarité. Ce n'est qu'à cette condition que les longueurs des colonnes liquides et par suite les vitesses, aux différentes phases du mouvement, seront comparables entre elles, et que l'on pourra déterminer la nature du mouvement étudié.

Bien que les tubes employés aient été choisis parmi un grand nombre (plus de cinquante), il n'a pas été possible d'en trouver de parfaitement cylindriques sur une étendue de 20 centimètres. On s'était cependant adressé à diffé-

rents fournisseurs et aux meilleures sources. La longueur d'une colonne de mercure de 10 centimètres, introduite dans chaque tube capillaire et promenée d'un bout à l'autre de ce tube, n'a pas varié de moins de $0^{mm},3$ à $0^{mm},8$, et quelquefois 1 millimètre. Les tubes présentant des variations plus grandes ont été rejetés.

Le diamètre de chaque tube a été déduit de la hauteur verticale de l'eau pure, dans ce tube, d'après la formule suivante employée par Gay-Lussac et par M. Desains, en opérant comme eux à la température $8^{o},5$:

$$\left(h + \tfrac{1}{3}r\right)r = C = 15,11,$$

relation que l'on peut mettre sous la forme

$$\left(h + \frac{d}{6}\right)\frac{d}{2} = 15,11, \quad \text{d'où} \quad d = -3h + \sqrt{9h^2 + 181,32},$$

dans laquelle d est le diamètre du tube, h la hauteur à laquelle s'élève l'eau pure dans ce tube à la température $8^{o},5$.

Cette formule est applicable aux tubes employés, car leurs diamètres sont compris entre $0^{mm},1$ et $0^{mm},5$.

Voici les résultats des mesures obtenues par ce moyen sur les tubes qui ont servi dans nos expériences :

Tubes.	Hauteurs de l'eau pure à $8^{o},5$. h.	Diamètres d'après la formule $\left(h + \frac{1}{6}d\right)d = 30,22$. d.
	mm	mm
III...........	162,10	0,18639
R..............	125,40	0,24091
Γ..............	124,43	0,24280
M.............	108,82	0,27728
L..............	85,02	0,35545
A..............	57,81	0,52270

2° *Mesure de la longueur de la colonne capillaire.* — Dans toutes les expériences relatives à l'ascension spontanée des liquides, il n'y a, en réalité, qu'une seule

mesure délicate à effectuer : c'est celle de la longueur de la colonne liquide soulevée par la force capillaire, au bout d'un temps déterminé ; mais cette mesure est d'une grande difficulté, eu égard aux circonstances dans lesquelles il faut la prendre.

En effet, s'il est déjà difficile d'évaluer avec précision la hauteur du niveau fixe d'un liquide dans un tube capillaire, on comprend que la difficulté est bien autrement grande lorsqu'il s'agit de saisir la hauteur du niveau mobile d'un liquide qui fuit avec rapidité, surtout à l'origine du mouvement, sous l'œil de l'observateur. Il est même presque impossible, quelque soin que l'on apporte à cette détermination, de l'obtenir avec une exactitude rigoureuse. On s'en convaincra lorsqu'on aura vu la description de l'appareil et les divers modes d'expérimentation.

3° *Évaluation du temps.* — Le temps était évalué au moyen d'un bon métronome bien réglé, battant la seconde, et que l'on entendait distinctement pendant que l'on observait le niveau ascendant.

On s'est assuré par l'expérience, que la différence, s'il y en a une, entre la durée de l'oscillation (simple) paire et celle de l'oscillation impaire de l'instrument, est insensible et ne peut produire d'erreur sur les observations.

On a vérifié aussi que la durée de 60 oscillations comptées au moment où le métronome vient d'être remonté était très-sensiblement égale à celle de 60 autres oscillations comptées lorsque le ressort touche à la fin de son développement.

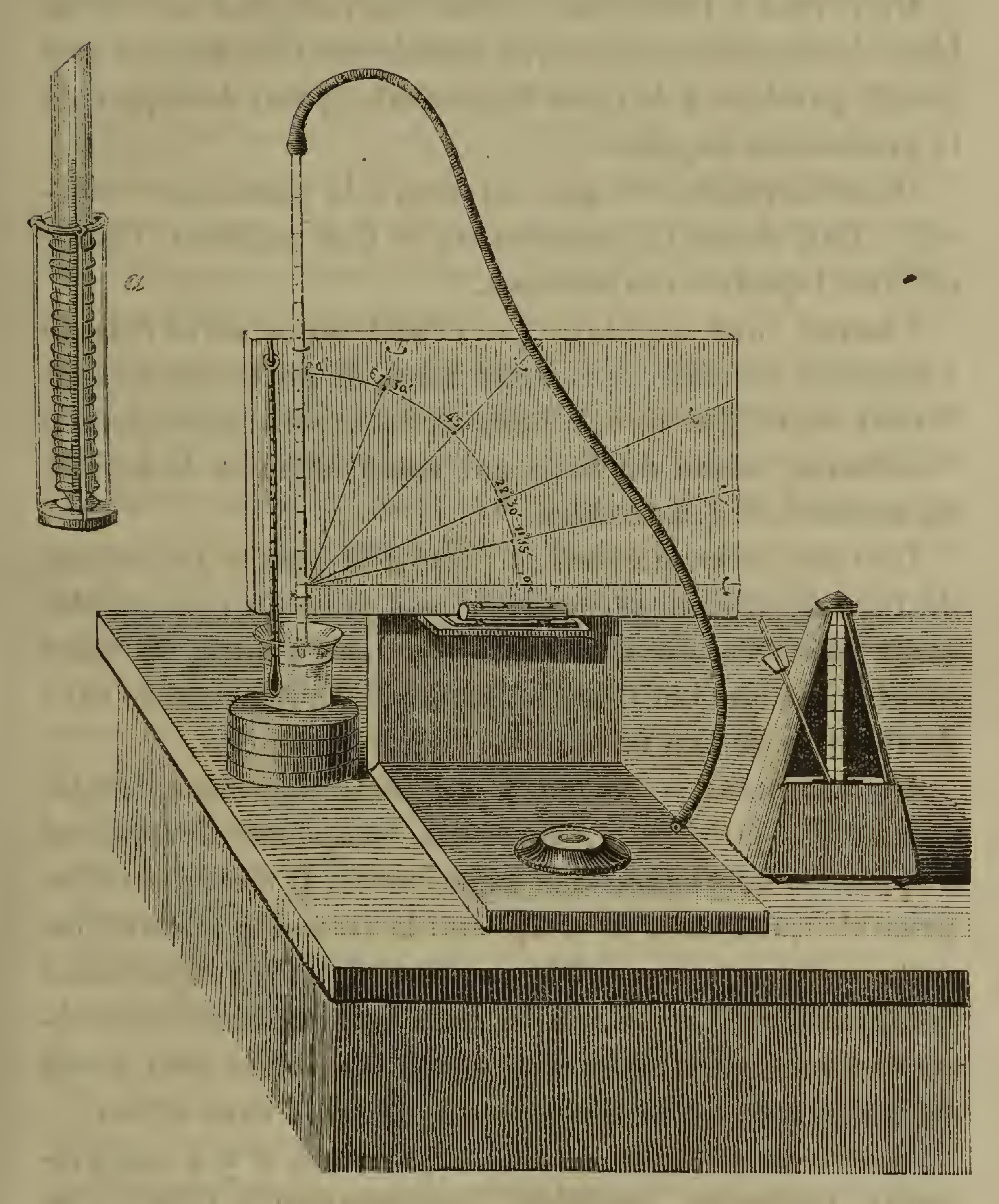
Quant aux autres mesures, elles ne présentent pas de difficultés. Il est inutile que nous nous y arrêtions.

§ 2. — *Description de l'appareil.*

L'appareil qui m'a servi dans toutes mes expériences sur les tubes capillaires se compose simplement de deux

planchettes en bois, rectangulaires, assemblées perpendiculairement l'une au milieu de l'autre, la première servant de pied et la seconde portant le cadran ou quart de cercle divisé, qui permet de placer les tubes sous des in-

Fig. 1.



clinaisons déterminées. Des pointes sont fixées au centre de la graduation et sur la circonférence aux degrés correspondant à ces diverses inclinaisons (*fig.* 1).

Les tubes sont maintenus en position invariable sur la planchette verticale au moyen de cordons en caoutchouc.

Le vase contenant le liquide mis en expérience est placé sous la planchette verticale à la partie inférieure de laquelle une échancrure est pratiquée à cet effet.

Un niveau à bulle d'air (sphérique) est posé sur la tablette horizontale ; un autre (cylindrique) est fixé sur une tringle parallèle à la ligne horizontale, point de départ de la graduation angulaire.

Deux thermomètres sont attachés à la planchette verticale : l'un donne la température de l'air ambiant, l'autre celle du liquide en expérience.

Chaque tube capillaire (en cristal ou en verre émaillé d'un côté) est effilé à ses deux bouts et porte une échelle divisée en millimètres, échelle dont le zéro correspond à l'extrémité même du tube qui vient affleurer le liquide au moment de l'expérience.

Un tube en caoutchouc, adapté à la partie supérieure du tube capillaire, permet, par une pression convenablement ménagée dans un sens ou dans l'autre, de faire monter à volonté et très-facilement le liquide dans le tube de verre ou de l'en faire sortir complétement.

Un compteur à secondes, un métronome bien réglé, comme il a été dit précédemment, complètent le système d'appareils nécessaires aux expériences. Il n'est pas indispensable que l'unité de temps soit la seconde : il suffit que cette unité reste invariable pendant toutes les expériences comparatives. Cependant j'ai tenu à ce que toutes mes observations fussent faites en prenant la seconde pour terme de comparaison ; le métronome a été réglé dans ce but.

Avant de procéder à toute expérience, il y a une première opération préalable, indispensable à faire : c'est celle du lavage des tubes.

§ 3. — *Lavage des tubes.*

S'il est indispensable, pour déterminer la hauteur capillaire, que les tubes soient à l'intérieur d'une propreté parfaite, au moins dans le voisinage du point où doit s'arrêter le véritable niveau, à plus forte raison faut-il que cette propreté règne dans toute l'étendue du tube, lorsqu'il s'agit d'évaluer la vitesse aux différentes époques du mouvement ou de comparer entre eux les espaces parcourus successivement par le niveau mobile après des temps donnés, en un mot lorsqu'il faut déterminer la nature du mouvement dont il est question.

Le lavage des tubes est donc d'une importance capitale dans les expériences qui nous occupent; la propreté de ces tubes doit être *absolue,* sous peine de n'obtenir que des résultats contradictoires et erronés ; aussi ne doit-on pas craindre de consacrer à cette opération, longue et fastidieuse, tout le temps nécessaire au succès de l'expérience.

Les tubes employés ont été lavés successivement :

1° Aux acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, selon les cas, plus ou moins concentrés et quelquefois étendus ;

2° A la potasse plus ou moins hydratée ;

3° A l'eau ordinaire pendant un temps assez considérable, quelquefois durant une demi-heure quand le tube était de fin diamètre ;

4° Enfin rincés à l'eau distillée et conservés, remplis de cette eau, jusqu'au moment de l'expérience.

Le lavage aux acides et à la potasse se faisait par aspiration et refoulement du liquide, au moyen d'un tube en caoutchouc dont la compression entre les doigts ou la dilatation permettait de faire circuler à volonté le liquide dans un sens ou dans l'autre.

Quant au lavage à l'eau, il se faisait seul, en adaptant

le tube de caoutchouc à la partie inférieure d'un flacon plein d'eau, dont la pression faisait écouler le liquide à travers le tube à laver, pendant un temps plus ou moins long. L'écoulement, qui se faisait très-lentement pour les tubes de petit diamètre, était alors favorisé par un aspirateur adapté à l'extrémité inférieure du tube capillaire.

Dans tous les cas, le liquide laveur était introduit successivement par chaque bout du tube.

§ 4. — *Modes d'expérimentation.*

Nous avons dit que la seule difficulté réelle d'observation, dans le phénomène qui nous occupe, était la mesure exacte de la longueur de la colonne liquide soulevée par capillarité, au bout d'un temps déterminé. Il s'agit maintenant de faire connaître les divers modes d'expérimentation employés pour évaluer cette longueur.

Plusieurs procédés ont été mis en œuvre comparativement comme moyens de contrôle : d'abord l'observation directe du niveau mobile suivi de l'œil et saisi au moment déterminé ; puis les procédés par occlusion ou retrait du tube.

Premier procédé. — Après avoir mouillé parfaitement l'intérieur du tube avec le liquide mis en expérience, on refoule celui-ci à l'aide du tube de caoutchouc (dont l'usage a été expliqué précédemment) et on le fait sortir entièrement du canal capillaire. Si alors on amène l'extrémité inférieure de ce tube de façon qu'elle affleure la surface libre du liquide au commencement d'une seconde, celui-ci s'élance spontanément dans le tube avec une vitesse parfois extrêmement rapide.

On cherche à saisir sur la graduation le point que le niveau fugitif atteint au bout d'une seconde. On y place un index curseur. On refoule de nouveau le liquide et l'on répète cette première expérience plusieurs fois de suite,

jusqu'à ce qu'on obtienne des résultats bien concordants. On répète la même manœuvre pour deux secondes, puis pour trois secondes et ainsi de suite. Comme contrôle, on refait les observations de deux en deux secondes, de trois en trois, etc. Enfin on prend les moyennes de chaque groupe d'expériences.

Après s'être exercé à saisir ce phénomène passager, à suivre de l'œil et à mesurer le mouvement rapide du liquide dans le tube, au bout de deux secondes, d'une seconde et même d'une demi-seconde, on arrivait avec le temps, l'habitude, à une exactitude satisfaisante.

Il m'a fallu toutefois, pour atteindre un degré suffisant de précision, faire beaucoup de tentatives et d'essais souvent infructueux, corriger, abandonner même des séries entières d'observations réalisées dans des conditions reconnues ultérieurement entachées d'une erreur commune.

Deuxième procédé. — A ce premier moyen, j'en ai substitué un autre qui consiste à *retirer subitement le tube hors du liquide* au bout du temps déterminé, ou à *abaisser tout à coup le vase qui contient le liquide*. La colonne capillaire reste alors suspendue dans le tube, et l'on peut mesurer à loisir sa longueur correspondant au temps écoulé.

Si le bout du tube a été préalablement essuyé ou ciré, ou s'il n'a été mouillé qu'à son extrémité, il ne reste, lorsque le tube ne touche plus le liquide, qu'une goutte très-petite qui ne fait pas monter d'une manière sensible le niveau supérieur. Si, au contraire, le bout du tube a plongé de plusieurs millimètres avant l'affleurement, une goutte assez grosse reste adhérente au tube quand on le retire ; cette goutte fait monter, par capillarité, le niveau supérieur de 1 à 2 millimètres suivant les cas, surtout à l'origine du mouvement et jusqu'à la cinquième seconde et plus encore ; mais il est facile alors, par quelques expériences directes, de mesurer assez approximativement, pour

chacun des cas, cet accroissement de la colonne et de faire la correction soustractive correspondante. Il vaut mieux, toutefois, l'éviter par la précaution indiquée plus haut.

Dans les tubes inclinés, cette correction est rarement nécessaire ; car la goutte adhérente au tube, au moment où celui-ci sort du liquide, s'écoule obliquement au-dessous de l'ouverture du tube (celui-ci étant effilé) et n'exerce, par suite, aucune influence sensible sur la longueur de la colonne montée.

Ce dernier moyen, par le retrait brusque du tube hors du liquide, ou du liquide sous le tube, est plus commode et plus sûr que le précédent, auquel il sert d'ailleurs de contrôle ; il a été fréquemment employé dans nos expériences.

Troisième procédé. — Il sera question plus loin de l'emploi d'un artifice que j'ai nommé *relais*, ce qui constitue en réalité un troisième procédé.

Quatrième procédé. — Enfin j'ai eu recours à l'occlusion mécanique du tube au bout de chaque seconde ou après un temps plus ou moins long. Le procédé consistait dans l'emploi d'une sorte de tampon formé d'une petite lame circulaire (de 5 à 6 millimètres de diamètre) en caoutchouc ordinaire, fixée à une autre en caoutchouc durci, rattachée par trois fils de platine [1] à un anneau métallique embrassant la partie inférieure du tube le long duquel il pouvait glisser (*fig.* 1, *a*, p. 149). Un fil de platine ou de laiton, roulé en hélice, faisant ressort, tenait cette espèce

[1] Ce système a été remplacé par une petite lame en platine dont les appendices (de même pièce que la plaque) remplaçaient les fils de platine et se rattachaient à l'anneau. Sur cette lame se trouvait, comme précédemment, la petite plaque en caoutchouc ordinaire pour produire une fermeture hermétique. J'ai aussi employé un système plus simple encore, qui consistait en une petite tige en platine (ou en verre, ou même en bois pour l'eau), d'environ 6 centimètres de longueur, recourbée en S et recouverte à son extrémité inférieure d'une petite feuille de caoutchouc ordinaire, maintenue au moyen d'un fil de platine.

de clef dans telle position qu'on voulait. En soulevant cette double plaque et l'amenant subitement contre l'ouverture du tube en fonction, dont elle s'éloignait fort peu (2 ou 3 millimètres), on fermait hermétiquement le tube, et la colonne liquide ascendante s'arrêtait tout à coup. Dès qu'on débouchait, elle reprenait sa marche pour s'arrêter à une nouvelle occlusion du tube, et ainsi de suite. Ce procédé permettait de mesurer à loisir la hauteur de la colonne soulevée au bout d'un nombre déterminé de secondes. Il a servi à contrôler les observations faites par les autres moyens et a été à la fin un des plus fréquemment employés; l'occlusion du tube peut aussi se faire à sa partie supérieure.

On pourrait demander à l'électricité un moyen d'occlusion instantanée du tube. C'est un procédé que je n'ai pas employé.

Enfin on pourrait aussi réaliser, pour le mouvement ascensionnel des liquides dans les tubes capillaires, un appareil correspondant à celui que M. Morin a imaginé pour représenter graphiquement sur le papier la courbe du mouvement, le mobile traçant lui-même cette courbe. Ici le mobile serait le sommet de la colonne ascendante, le niveau changeant; la pointe à tracer ou le pinceau matériel serait remplacé par un rayon de lumière qui, en agissant sur un papier impressionnable, mis en mouvement de rotation uniforme, peindrait photographiquement l'image mobile du niveau dans sa course ascendante. On pourrait amplifier les effets pendant l'expérience même, ou faire le grandissement des épreuves obtenues.

Ce serait le moyen d'évaluer d'une manière continue les hauteurs ascensionnelles; on aurait par suite les vitesses correspondantes, et l'on pourrait ainsi déterminer avec exactitude la nature du mouvement en question. On pourrait même colorer les liquides pour que les effets lumineux fussent plus marqués.

M. Roiti (de Florence), dans une thèse, *Del movimento dei liquidi* (1871), a eu recours à la photographie instantanée pour déterminer le mouvement *descendant* d'un liquide dans un tube capillaire; mais ce procédé, applicable au mouvement ascendant, ne me semble pas donner des résultats plus précis que ceux que j'obtiens par des moyens très-simples.

Quel que soit d'ailleurs le procédé employé, observation directe, retrait ou occlusion du tube, photographie du ménisque, etc., on n'arrivera jamais à l'exactitude théorique. Il faut donc se contenter ici d'une approximation prise en chaque série d'expériences sur de nombreuses moyennes, avec contrôle par les divers procédés, approximation qu'on doit d'ailleurs chercher à rendre, par tous les plus grands soins, aussi voisine qu'il est possible de la valeur réelle.

On aimerait à retrouver, en ce cas particulier, cette précision qui caractérise spécialement la théorie de la capillarité et qui en fait l'une des branches les plus mathématiques de la science; malheureusement la partie dynamique se prête moins à l'observation que la partie statique; après les problèmes faciles viennent les plus difficiles.

Je comprends aujourd'hui, mieux que jamais, après mes nombreuses expériences, après tant d'essais infructueux, après tant de résultats abandonnés pour d'autres de plus en plus précis, je comprends, dis-je, que les observateurs qui ont pu avoir l'idée d'étudier le mouvement qui m'occupe aient reculé devant les difficultés de toute nature que présente ce sujet, si simple en apparence, mais si complexe en réalité.

§ 3. — *Couche mouillante.*

L'ascension spontanée d'un liquide dans les tubes capillaires se faisant à la faveur d'une couche de ce liquide adhérente au tube, il importe que cette gaîne existe tou-

jours lorsqu'on observe la marche ascensionnelle de la colonne capillaire. Il faudrait même que l'épaisseur de cette *couche mouillante* fût constante pendant toute la durée du mouvement, ce qui est impossible à réaliser en toute rigueur, surtout quand le tube est vertical.

On approche de cet idéal théorique *en amorçant* le tube fréquemment et à des intervalles égaux, par exemple, de deux en deux secondes, ou de cinq en cinq, ou seulement de dix en dix, pour les tubes très-étroits et sous de grandes inclinaisons et selon le degré de fluidité ou de viscosité du liquide, selon sa volatilité et suivant sa température.

L'épaisseur de la couche mouillante doit aussi varier suivant que l'on expulse plus ou moins vivement et plus ou moins longtemps le liquide hors du tube ; car, selon la quantité d'air que l'on fait sortir du tube, après l'expulsion du liquide, il y aura une diminution plus ou moins grande dans l'épaisseur de la couche adhérente, par suite de l'entraînement d'une portion superficielle de cette couche.

Ce qui vient d'être dit relativement aux différents points du niveau dans son mouvement ascendant s'applique également au niveau final.

Je ne m'arrêterai pas à rechercher l'épaisseur de cette couche mouillante, pour les divers liquides, épaisseur variable avec le temps, puisqu'elle finit par disparaître, soit par suite d'évaporation, soit en rejoignant la colonne liquide. On peut voir à ce sujet les minima obtenus par M. Duclaux (1) sur quelques liquides, et les Recherches antérieures de M. Bède (2). M. Artur (3) s'est aussi occupé de la question.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 473; avril 1872.

(2) *Mémoires de l'Académie de Belgique*, p. 47; 1860.

(3) Artur, *Théorie élémentaire de la Capillarité*, p. 167 et suivantes. — M. Artur calcule l'épaisseur de cette couche mouillante par la for-

§ 6. — *Amorce et relais.*

L'*amorce* consiste dans l'aspiration du liquide (à l'aide d'un tube de caoutchouc adapté hermétiquement au tube de verre et que l'on comprime d'abord, puis qu'on laisse ensuite se dilater après l'avoir fermé) au delà du point qu'il doit atteindre au bout d'un temps que l'on détermine par une observation préalable.

Mes expériences ont été faites en amorçant ordinairement de cinq en cinq secondes, quelquefois de seconde en seconde, quelquefois aussi sans amorce, directement, pour avoir un terme de comparaison.

Je nomme *relais* ou *départ* l'opération qui consiste à amener le liquide à hauteur fixe dans le tube en retirant celui-ci hors du niveau, ou en abaissant le vase de manière que, dans l'un ou l'autre cas, l'extrémité inférieure du tube ne touche plus le liquide du vase, mais en reste aussi rapprochée qu'il est possible. Si, après plusieurs expériences répétées, après avoir pris la moyenne des résultats, on a trouvé, par exemple, qu'après cinq secondes le liquide arrive à la hauteur de $41^{mm},3$ dans le tube, on amorce d'abord le tube au delà de ce chiffre, puis on refoule le liquide à $41^{mm},3$, après avoir fait sortir le tube du niveau dans le vase. Cette disposition prise, si l'on veut savoir à quelle hauteur s'élèvera le liquide au bout de six secondes, de huit secondes, etc., on ne recommencera pas à partir de $t = 0$; on fait affleurer le tube au niveau du liquide dans

---

mule

$$e = r - \sqrt{r^2 - \frac{P}{\pi d l}},$$

dans laquelle e représente l'épaisseur, l la longueur du tube, P le poids de la couche liquide, d sa densité et π le rapport ordinaire; en prenant l'eau à 24 degrés, il a trouvé en moyenne

$$e = 0^{mm},022.$$

le vase au commencement d'une unité de temps, et l'on compte cinq secondes en ce moment, puis six secondes à la fin de l'unité de temps suivante, etc., jusqu'à dix secondes où l'on fait un nouveau relai. On vérifie ensuite les résultats en changeant le point de *départ*.

Ce n'est qu'en faisant un grand nombre d'expériences que l'on peut suppléer à l'incertitude de quelques déterminations douteuses, et surtout en construisant la courbe correspondant aux résultats moyens d'une série d'opérations exécutées dans des conditions aussi identiques qu'il est possible, ce n'est, dis-je, qu'en prenant toutes ces précautions que l'on approchera de la réalité théorique.

Si l'on veut comparer ces résultats à ceux des ascensions directes, avec une seule amorce, on fait ainsi quelques expériences et l'on ne tarde pas à se convaincre que, pour des temps un peu éloignés, il se manifeste des divergences qui peuvent s'élever à plusieurs millimètres, surtout vers la fin du mouvement. De là, la nécessité des amorces fréquentes.

Je ne prétends pas avoir levé toutes les difficultés que l'on peut rencontrer ici, car il en est d'insurmontables. Néanmoins, malgré les imperfections des procédés employés, j'ai pu faire sortir de l'observation quelques lois générales et obtenir des résultats qui me semblent indépendants de la rigueur absolue et approchent suffisamment de l'exactitude théorique, but idéal vers lequel les expérimentateurs doivent tendre, et dont ils peuvent approcher d'autant plus que le phénomène se prête mieux à des mesures exactes.

II. — Résultats d'expériences.

J'ai d'abord expérimenté dans le seul but d'obtenir des tableaux numériques d'où il me serait possible de faire sortir quelques conséquences générales, quelques relations

entre l'espace et le temps, en faisant varier successivement les divers éléments de la question : diamètre et inclinaison du tube, nature et température du liquide.

La comparaison des résultats obtenus m'a permis, en effet, d'apercevoir diverses lois dont j'ai pu ensuite vérifier l'exactitude en employant des procédés d'observation de plus en plus précis.

Je n'ai pas demandé à l'expérience la justification d'idées théoriques préconçues ; mais j'ai demandé, au contraire, à la théorie l'explication, le contrôle, la généralisation des résultats de l'expérience.

Remarquons, avant d'aller plus loin, qu'il y a, dans les expériences qui nous occupent, des faits sur lesquels l'observation directe n'a pas de prise, faits limites que l'on pourrait appeler (si ce n'était pas abuser des mots) faits théoriques : ainsi *la vitesse ascendante au départ*, dans les tubes, étroits ou larges, est théoriquement infinie ; de même la *durée totale du mouvement* est également infinie. Il est donc impossible de déterminer directement ces quantités. On parvient néanmoins à construire la vitesse initiale par la connaissance expérimentale des vitesses observées près de l'origine du temps, par exemple, au bout d'une demi-seconde, une seconde, deux secondes, etc., à l'aide de la courbe figurative du mouvement général.

Quant à la durée totale de l'ascension, il faut ici se contenter d'une approximation, laquelle dépendra de la délicatesse des moyens employés pour juger des petits déplacements du niveau vers la fin du mouvement.

Première série d'expériences.

Pour donner immédiatement une idée générale du phénomène que nous étudions et pour montrer la diversité que présentent les liquides sous le rapport de leur ascension dans les tubes capillaires, relatons d'abord les résul-

tats obtenus sur quelques-uns que l'on peut considérer comme des *types*, autour desquels viendront facilement se grouper plus tard tous ceux qui auront été soumis à l'expérience, et qui ont, avec les premiers, plus ou moins d'analogie.

Les premières expériences ont porté naturellement sur l'eau pure; mais, comme la vitesse d'ascension de ce liquide est très-grande, il a fallu d'abord s'exercer sur d'autres liquides de mouvement moins rapide, tels que l'acide sulfurique, la potasse, la soude en dissolution concentrée; puis les expériences ont été étendues à d'autres liquides, aux composés de chlore ou d'ammoniaque, notamment à la dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, dont l'étude présentait un intérêt particulier, sa hauteur capillaire étant plus grande que celle de l'eau dans les mêmes conditions. Il était curieux de savoir si sa vitesse serait aussi plus grande que celle de l'eau, et si elle s'accroîtrait également avec le degré de concentration de la dissolution aqueuse de ce sel.

Les tableaux suivants mettront ce fait en évidence et donneront une idée générale du phénomène qui nous occupe, en montrant combien les liquides choisis pour types diffèrent entre eux sous le rapport de la vitesse et de la durée d'ascension capillaire ([1]).

([1]) *Voir*, pour la première partie des liquides types, les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 232 (1872).

A. *Mouvement ascendant des liquides da*

Tube L (diamètre = $0^{mm},3554$

TEMPS en SECONDES.	Eau distillée. θ = 19°,5.	Chlorhydrate d'ammoniaque. θ = 19°,5.	Ammoniaque. θ = 20°.	Chlorate de potasse. θ = 15°.	Azotate de chaux. θ = 16°,7.
	mm	mm	mm	mm	mm
1.........	62	70	48	46	24,2
2.........	78,7	82,5	64,2	64	33
3.........	88	91,7	74	74,5	39,6
4.........	94,8	97,7	80,8	82	44,8
5.........	99,8	102,2	85,8	87,6	48,9
6.........	103,6	105,4	89,6	92,1	52,3
7.........	106,5	108	92,8	96	55,1
8.........	108,7	109,8	95,3	99,4	57,7
9.........	110,5	111,6	97,3	102	60
10.........	112	112,7	98,9	104,1	62
12.........	114	114,6	101,4	107,5	65,5
14.........	115,4	116,2	103,1	109,8	68,3
16.........	116,2	117,4	104,3	111,4	70,6
18.........	116,6	118 (17",5)	105,2	112,1	72,4
20.........	117		106	112,5	73,9
25.........			107,3	112,6	//
30.........			108,2		78,8
35.........			108,6		80,35
40.........					81,7
45.........					82,8
50.........					83,7
60.........					85,4
70.........					85,9
80.........					86

s tubes capillaires [liquides types (suite)].

= 45 degrés.

Oléate de soude. θ = 13°,5.	Essence d'amandes amères. θ = 20°.	Essence de térébenthine. θ = 21°,7.	Naphte. θ = 13°,5.	Benzine. θ = 13°,2.	Chloroforme. θ = 21°.	Sulfure de carbone. θ = 18°,6.
mm 20,8	mm 32,6	mm 29,3	mm 34	mm 32,5	mm 26	mm 36
27,5	42	37	41	39,6	28,4	40
31,9	47,6	41	44,4	42,7	29,5	41
34,9	51	43,4	46,1	44,7		
37,3	53,6	45,1	47	45,7		
39,2	55,4	46,5	47,6	46,4		
41,7	56,7	47,5	47,9 (7',5)	46,8		
42,9	57,5	48,5				
43,1	58,3	49,3				
44,1	58,7	50				
45,6	59,4	51,5 (13 s.)				
46,8	59,7					
47,7	60,2					
48,5	60,4					
49	60,5					
49,7						
50,1						
50,2						
50,3						
50,4						
50,5						

Nous voyons immédiatement, par les tableaux précédents, que le chlorhydrate d'ammoniaque et l'eau se placent au premier rang pour la vitesse et la hauteur capillaire; que les liquides visqueux, comme la potasse, la soude, l'acide sulfurique, les oléides sont au bas de l'échelle des vitesses; mais que, en revanche, la durée de leur mouvement est considérable et leur hauteur assez grande; et qu'enfin les liquides très-fluides, très-volatils, comme l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, s'élèvent bien moins haut que les autres liquides, et que leur trajectoire est très-courte, ainsi que leur durée totale d'ascension.

On prévoit déjà que la série des liquides que l'on pourra soumettre à l'expérience présentera des divisions analogues aux précédentes, induction qui se justifiera bientôt.

On peut remarquer tout d'abord que la vitesse ascensionnelle d'un liquide n'est point en raison directe ou inverse de la longueur finale qu'il atteint spontanément dans un tube capillaire; c'est ce que le tableau suivant met en évidence.

SUBSTANCES.	VITESSE. (Longueur de la colonne liquide au bout d'une seconde.)	LONGUEUR TOTALE de la colonne capillaire.
	mm	mm
Eau distillée	62,0	117,0
Acide formique	43,6	84,0
Acide chlorhydrique pur	43,4	96,1
Éther sulfurique	35,0	37,2
Acide azotique pur	33,4	68,2
Potasse	27,3	112,3
Alcool anhydre	26,3	45,0
Acide lactique	22,7	67,4
Acide sulfurique pur	15,8	53,7

La même remarque s'appliquera sans peine à la vitesse

et à la densité du liquide, quoique ce dernier élément ne soit pas inscrit dans le tableau précédent.

Enfin on verra bientôt que, entre cette vitesse et la durée totale du mouvement, il n'existe pas non plus de rapport simple connu. Les courbes figuratives des mouvements correspondants, ainsi que les formules théoriques ou empiriques, peuvent seules, jusqu'alors, représenter ces rapports complexes.

Représentation graphique des résultats numériques d'expériences. — Courbes.

Les tableaux renfermant les résultats numériques d'expériences comparatives permettent, sans doute, à la suite d'un examen attentif, de saisir les rapports et les différences qui existent entre les divers éléments de la question : temps, longueur de colonne capillaire, vitesse, durée totale du mouvement, etc.; mais ces relations se manifestent d'une manière bien plus évidente et plus rapide lorsque les données numériques ont été traduites en courbes continues.

Le procédé graphique le plus simple et en même temps le plus clair pour traduire ainsi en lignes courbes notre phénomène à deux variables consiste à prendre pour abscisses les temps, et pour ordonnées les longueurs de colonnes capillaires aux temps correspondants.

On a ainsi, pour chaque expérience, une courbe dont l'allure, le développement, l'élévation donnent immédiatement une idée nette du mouvement observé.

Ce mode de représentation graphique, outre l'avantage de présenter clairement et d'un trait l'ensemble des résultats numériques, a aussi celui de corriger les petites erreurs inévitables d'expériences, de régulariser, pour ainsi dire, la marche du phénomène et d'en rétablir la continuité ;

enfin, à l'aide des courbes, on peut aussi déterminer, par une construction graphique très-simple, les vitesses correspondant à un temps déterminé.

C'est surtout vers l'origine que les courbes servent à rectifier les résultats de l'expérience dans les points où il est le plus difficile de déterminer la position du niveau ascendant; mais, à mesure que la courbe se développe, les résultats de l'expérience tendent de plus en plus à se confondre avec elle, et l'on voit s'effacer peu à peu les différences entre eux et leur représentation graphique [1].

Avec une méthode absolument rigoureuse les chiffres différeraient sans doute un peu de ceux que j'ai obtenus jusqu'ici; les courbes auraient peut-être, au début, une position un peu différente; mais ces courbes, qui représentent le phénomène pour des conditions déterminées, auraient les mêmes formes, les mêmes allures, les mêmes développements, la même étendue, sauf de légères modifications. En un mot, l'exactitude absolue, qui me paraît ici irréalisable, n'infirmerait en rien, je crois, les résultats généraux obtenus par les procédés employés : elle ne ferait que leur donner cette précision qu'on recherche avec raison dans toute étude scientifique, mais dont il faut savoir se passer ici, une méthode approximative nous fournissant déjà des résultats incontestables.

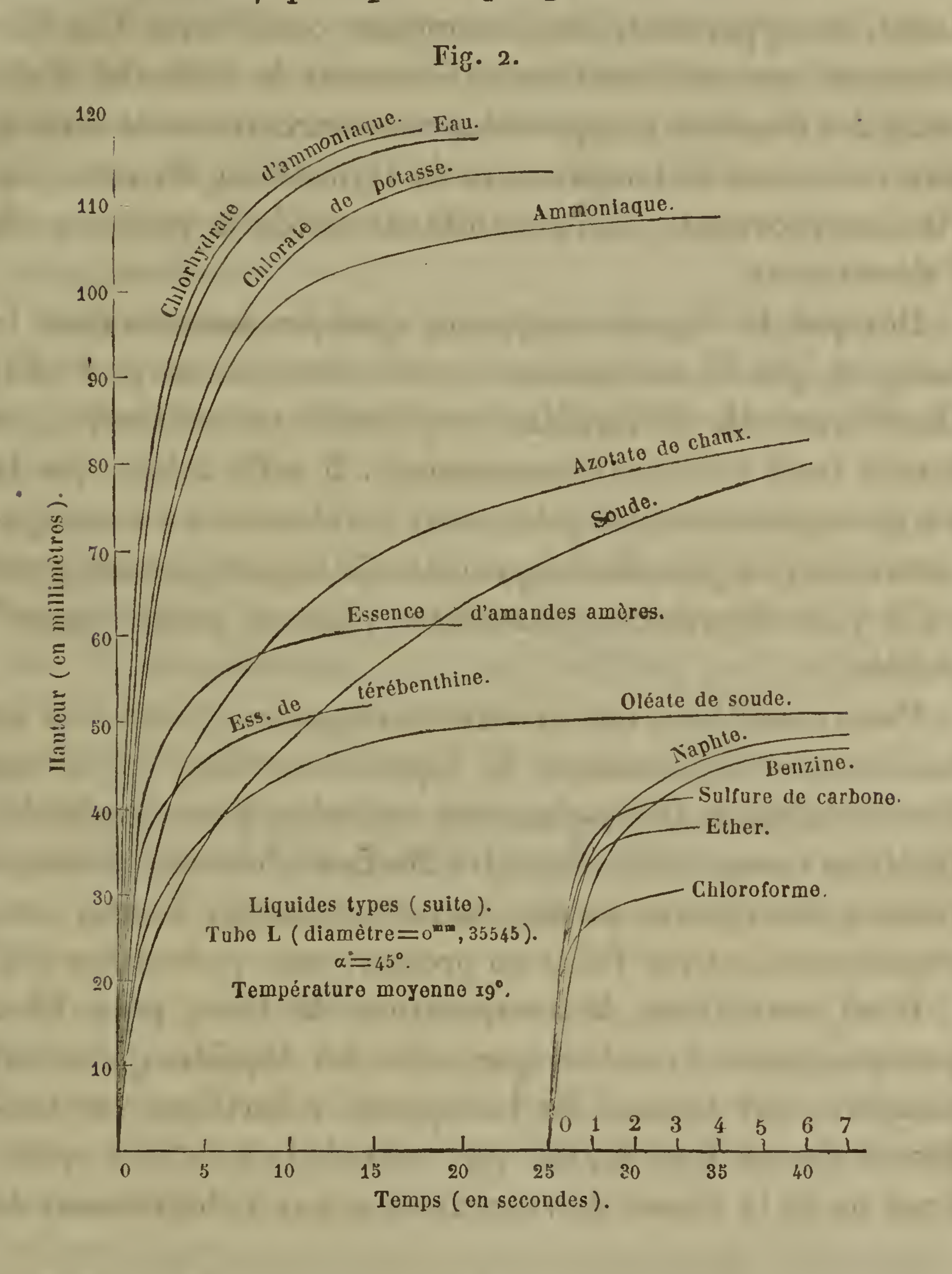
La *Pl. II* du t. XXVII des *Annales de Chimie et de Physique* (8 octobre 1872) représente les courbes obtenues en traduisant, par le procédé qui vient d'être indiqué, les résultats numériques des tableaux correspondants. Nous joignons ici le complément (*fig.* 2) de cette

---

[1] Le tracé des courbes a d'abord été réalisé sur une très-grande échelle; quelques-unes avaient jusqu'à 2 mètres de développement. C'est sur ces modèles que l'étude a été faite. On a pu alors les réduire à une échelle beaucoup plus petite, comme celles que nous avons données et celles qui suivent.

traduction graphique pour d'autres liquides types sur une échelle beaucoup plus petite que précédemment.

Fig. 2.



Influence de la température.

La première chose qui frappe quand on expérimente sur un même liquide et avec un tube conservant la position verticale ou une inclinaison constante, c'est la différence des résultats obtenus dans la vitesse et dans la hauteur finale, ainsi que dans la durée totale du mouvement ascen-

sionnel, lorsque l'on vient à rapprocher les chiffres du commencement de ceux de la fin d'une série d'expériences faites, en apparence, dans les mêmes conditions. Ces différences, qui montrent immédiatement la difficulté d'obtenir des résultats comparables entre eux, tiennent surtout aux variations de température du liquide ou du tube, variations provenant de l'air ambiant ou de la présence de l'observateur.

Dès que le liquide a séjourné quelques instants dans le tube, et que la température extérieure est un peu plus élevée que celle du liquide (ce qui est le cas ordinaire), le niveau final s'abaisse incessamment. Il suffit même que la partie supérieure du liquide dans le tube soit à une température un peu plus élevée que celle du liquide restant, pour qu'il y ait dépression immédiate plus ou moins appréciable.

Pour remédier à cet inconvénient grave, il convient de renouveler fréquemment le liquide du tube, de dix en dix secondes ou de cinq en cinq secondes, pour rendre les résultats comparables dans les limites d'erreurs d'observations des vitesses ou des hauteurs finales. Toutes mes expériences ont été faites en prenant cette précaution [1].

D'un autre côté, la température de l'eau pure n'est presque jamais la même que celle des liquides qu'on lui compare, soit à cause de la capacité calorifique particulière à chaque liquide, soit par suite de la volatilité spécifique ou de la vitesse d'évaporation et par l'abaissement de

---

[1] On pourrait, pour avoir une température, sinon constante, mais moins variable, maintenir le tube capillaire dans l'axe d'un tube large contenant ou de l'eau à la température du liquide en expérience, ou de ce liquide même (un petit thermomètre étant placé dans le tube enveloppe); mais on ne remédierait pas encore complétement à l'inconvénient que l'on veut éviter; on ne ferait guère que compliquer l'opération sans grand avantage. Cette disposition ne convient que dans le cas où l'on veut opérer à zéro; alors on met dans le tube extérieur de l'eau à la glace fondante.

température plus ou moins prononcé qui en est la conséquence, quoique le tout soit placé dans le même milieu ambiant [1]. Pour comparer les résultats d'expériences faites en apparence dans les mêmes conditions extérieures, il faut donc noter constamment les températures variables de chaque liquide et tenir compte des différences dans les comparaisons des liquides à l'eau pure et, par suite, des liquides entre eux.

Nous relatons ces faits pour montrer que la détermination des vitesses capillaires n'est pas chose facile, et qu'on rencontre là des difficultés continuelles et de diverses sortes.

Malgré ces obstacles, j'étais arrivé, dans mes longues expériences, par suite d'une grande habitude d'observation, à déterminer à première vue à 1 degré, et même à $\frac{1}{2}$ degré près, la température de l'eau distillée, par la hauteur qu'elle atteignait dans un même tube capillaire très-fin, vertical, ou mieux incliné à 45 degrés, et même par l'observation de l'espace parcouru dans les cinq premières secondes, la hauteur finale venant confirmer cette prévision, que la lecture du thermomètre placé dans l'eau vérifiait ensuite.

Dire que l'eau s'élève dans un tube capillaire à 30 millimètres au-dessus du niveau n'est donc pas suffisant; il faut nécessairement ajouter à quelle température l'expérience a été faite, puisque la chaleur modifie très-sensiblement la hauteur capillaire.

C'est sans doute ce qui a induit en erreur des expérimentateurs [2] qui ont trouvé que certains liquides s'élevaient plus haut que l'eau pure dans un même tube. On

---

[1] Bien plus, l'égalité de température n'existe pas pour un même liquide en masses différentes, ou présentant à l'évaporation des surfaces non équivalentes.

[2] M. Artur, analyse du Mémoire de Simon : *Capillarité*, p. 18.

sait qu'il n'y a jusqu'alors que les dissolutions aqueuses de sel ammoniac et de chlorure de lithium qui jouissent de cette propriété.

Dans le calcul du diamètre d'un tube capillaire par la hauteur à laquelle l'eau s'élève dans ces tubes, il est également essentiel d'indiquer la température à laquelle on fait l'expérience.

Wolff a démontré ([1]) que les *hauteurs* capillaires pour un même tube *diminuent* avec la température ([2]).

Mes expériences prouvent que la *vitesse* dans le mouvement ascendant du liquide dans les tubes va, au contraire, en *croissant* à mesure que la température s'élève.

Pour saisir d'un seul coup d'œil l'influence de la température sur la vitesse ascendante d'un liquide dans un tube capillaire, on peut jeter les yeux sur le tableau suivant et comparer la longueur de colonnes liquides soulevées en temps égaux, dans le même tube III, vertical, à des températures comprises entre zéro et 24 degrés ; on verra que la vitesse de l'eau pure croît d'abord d'une façon assez régulière, puis moins rapidement que les températures ; ce que fait très-bien ressortir la figure des courbes correspondant aux principaux résultats numériques (*fig.* 3, p. 172.)

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 230 à 258.

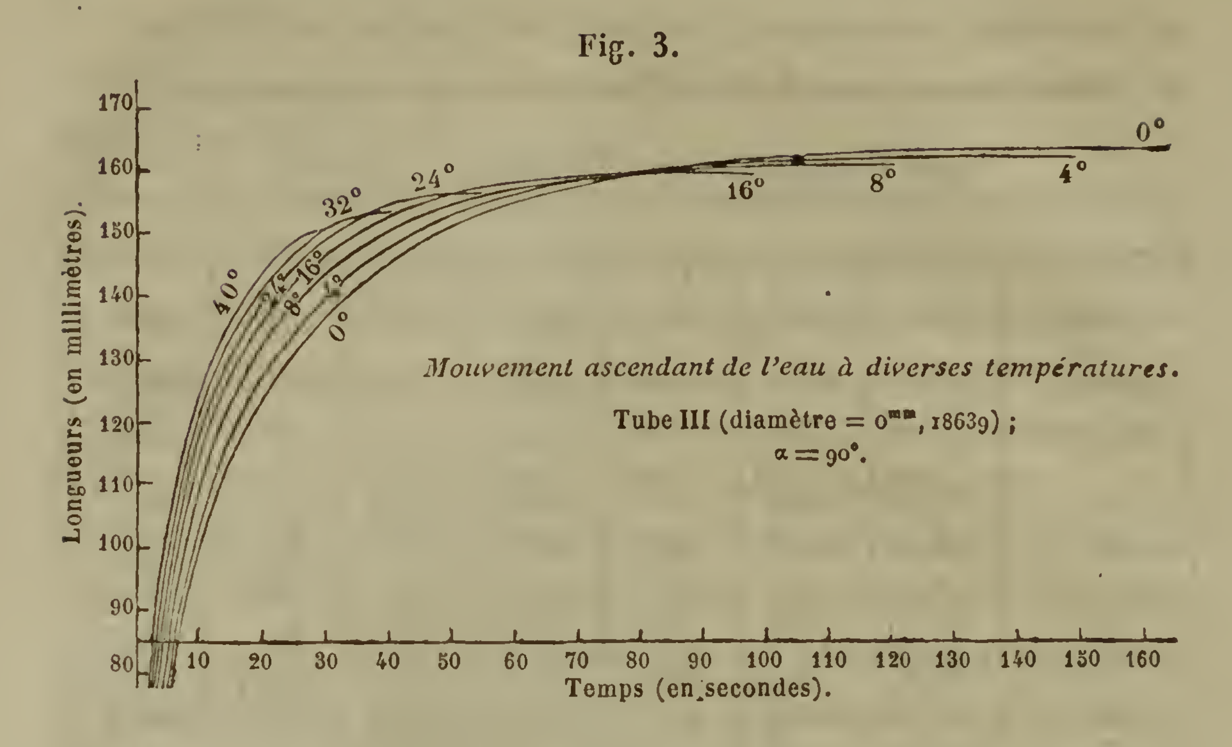
([2]) La courbe relative à l'eau est, d'après les expériences de Wolff, un arc de parabole ; mais, en construisant cette courbe d'après ses données, on trouve, pour les sept premiers nombres, une ligne parfaitement droite ; le huitième et dernier nombre fait seul exception.

Mouvement ascendant de l'eau à diverses températures.

Tube III (diamètre = $0^{mm},18629$). $\alpha = 90^o$.

TEMPS en SECONDES.	0° Expér.	4° Expér.	8° Expér.	16° Expér.	24° Expér.	32° Courbe.	40° Courbe.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1.....	33,7	38,2	42	46,6	47,6	49,5	50
2.....	48,5	53,3	57,5	63,5	66,1	67	67,7
3.....	58,5	64,2	69	75,4	79	80,6	81,4
4.....	67,1	72,8	77,6	84,5	88,5	91	92,2
5.....	74,4	79,9	84,9	91,9	96	98,7	100,6
6.....	80,5	86,4	91	97,9	102,3	105,2	106,9
7.....	86,3	91,4	96,3	102,8	107,2	110	111,2
8.....	90,6	96,2	100,7	107,4	111,7	114,3	115,7
9.....	95,2	100,1	104,7	111,4	115,7	118,1	117,3
10.....	99	104,2	108,6	115,4	119,5	121,9	123,3
....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
20.....	124,4	128,9	132,4	137,7	141	142,8	151,3
30.....	137,4	141,5	144,6	148,6	151	153,8	(25 s.)
40.....	145,8	149	151,1	153,4	154,2	(35 s.)	
50.....	151,5	153,6	155	156,4	156,2		
60.....	155,4	156,7	157,5	157,9			
70.....	157,9	158,5	158,7	158,6			
80.....	159,9	159,8	159,6	159			
90.....	161	160,9	160,1	(85 s.)			
100.....	161,9	161,3	161				
110.....	162,7	161,5	161,3				
120.....	163,2	161,8	161,5				
130.....	163,6	162,1	(122 s.)				
140.....	163,8	162,4					
150.....	164	163					
160.....	164,1	(155 s.)					
170.....	164,2						
185.....	164,3						

Fig. 3.



En prenant pour abscisses les températures, et pour ordonnées les hauteurs atteintes par le liquide au bout des mêmes temps et aux diverses températures observées, on a pu, avec les résultats précédents, construire des courbes continues, sortes d'*ondes thermiques* donnant les hauteurs capillaires correspondant à toutes les températures intermédiaires (*fig.* 4, p. 174) ; ce qui a fourni en particulier le tableau suivant, qu'on aurait pu aussi étendre à tous les degrés supérieurs :

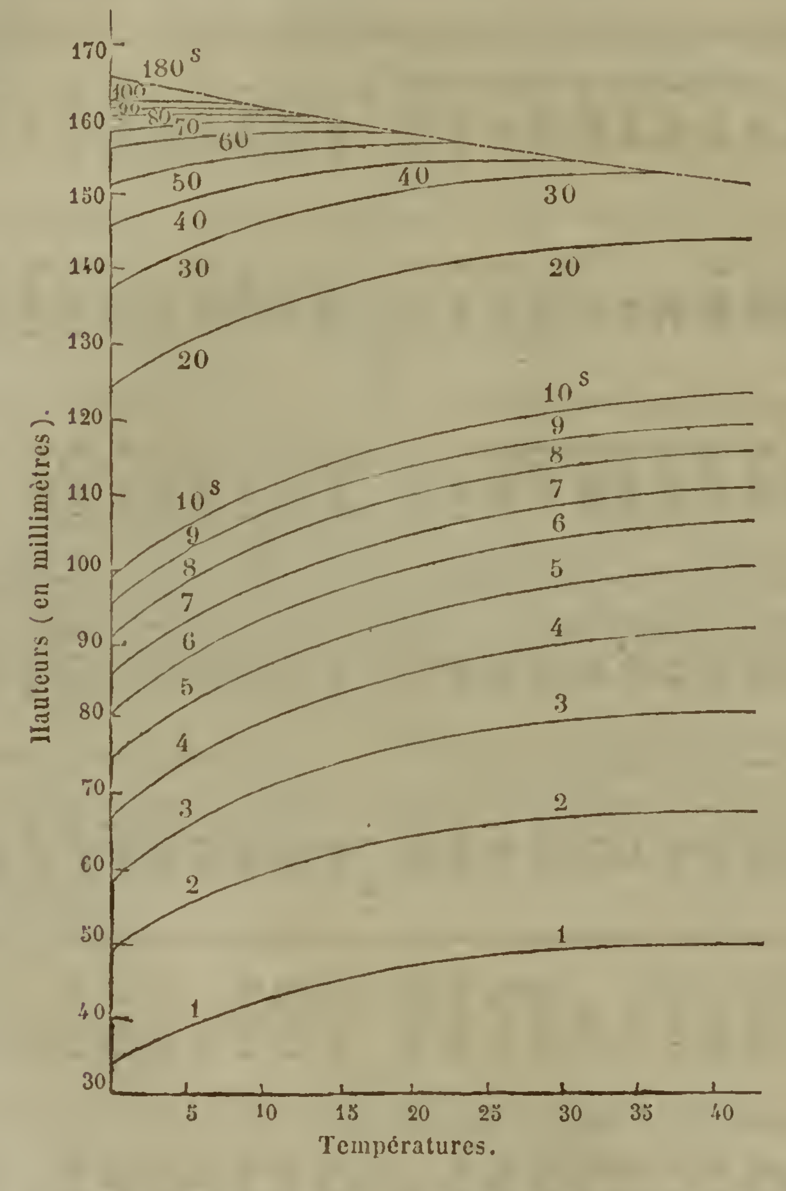
TEMPS.	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1.............	33,7	34,8	36	37,1	38,2	39,3	40,3	41,3	42
2.............	48,5	49,8	51	52,2	53,3	54,5	55,7	56,6	57,5
3.............	58,5	60	61,4	63	64,2	65,5	67	68,1	69
4.............	67,1	68,5	70	71,4	72,8	74	75,4	76,5	77,6
5.............	74,4	76	77,4	78,6	79,9	81	82,3	83,5	84,9
6.............	80,5	82	83,6	85	86,4	87,5	88,6	89,9	91
7.............	86,3	87,4	89	90,1	91,4	92,5	93,7	95	96,3
8.............	90,6	92,5	93,9	95,1	96,2	97,4	98,5	99,6	100,7
9.............	95,2	96,2	97,6	99	100,1	101,3	102,5	103,5	104,7
10............	99	100,4	101,8	102,9	104,2	105,3	106,4	107,5	108,6
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....
20............	124,4	125,5	126,7	127,8	128,9	129,7	130,7	131,5	132,4
30............	137,4	138,4	139 7	140,5	141,5	142,2	143,1	143,7	144,6
40............	145,8	146,6	147,7	148,2	149	149,5	150,1	150,5	151,1
50............	151,5	152	152,5	153	153,6	153,9	154,2	154,6	155
60............	155,4	155,7	156,2	156,4	156,7	157	157,2	157,3	157,5
70............	157,9	158	158,1	158,1	158,5	158,6	158,6	158,7	158,7
80............	159,9	159,9	159,9	159,8	159,8	159,8	159,8	159,7	159,6
90............	161	161	160,9	160,8	160,6	160,6	160,5	160,3	160,1
100...........	161,9	161,8	161,6	161,5	161,3	161,2	161,1	161	161
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....
Fin du mouvem^t..	164,3	164,1	163,9	163,4	163	162,7	162,3	162	161,6

On voit ainsi que la vitesse de l'eau croît assez régulièrement de zéro à 8 degrés et qu'il n'y a rien de particulier dans le voisinage de la température du maximum de densité.

Fig. 4.

Courbes figuratives de l'onde thermique de seconde en seconde pour l'eau.

Tube III (diamètre = 0^{mm},18629) $\alpha = 90°$.



Les courbes prolongées indiquent, à défaut d'expérience directe, que la hauteur capillaire finale de l'eau à 100 degrés serait ici inférieure à 120 millimètres.

On voit en outre que, pour une variation de température de zéro à 24 degrés, la hauteur finale de l'eau pure diminue de 164^{mm},3 à 156^{mm},2, soit de — 8^{mm},1; tandis que la vitesse augmente de 33^{mm},7 à 47^{mm},8 ou de + 13^{mm},9 pour la première seconde; de 48^{mm},5 à 66^{mm},1 ou de + 17^{mm},6

pour les deux premières secondes; de $74^{mm},4$ à $96^{mm},0$ ou de $+21^{mm},6$ pour les cinq premières secondes.

Quant à l'influence de la température sur la hauteur finale d'un liquide dans un tube capillaire, elle tient à différentes causes :

1° A la dilatation du tube;

2° Au changement de forme du ménisque;

3° A l'augmentation de fluidité ou à la diminution de la cohésion du liquide et de son adhérence contre les parois du tube;

4° Au changement de densité du liquide.

Le calcul démontre : 1° que l'abaissement du niveau final, par suite de l'élévation de température, est plus rapide que la diminution de densité; 2° que cet abaissement est plus grand que celui qui provient de la dilatation du tube.

L'élévation de température, en diminuant la viscosité des liquides et leur adhérence aux parois des tubes, accroît la *vitesse d'ascension* dans une notable proportion, comme elle augmente la *vitesse d'écoulement* des liquides dans un même tube.

Remarque. — Si d'un côté, pour un même liquide, les *hauteurs* (ou généralement les longueurs) capillaires finales diminuent à mesure que la température s'élève, de l'autre les *vitesses* s'accroissent et la *durée totale* du mouvement diminue; il en résulte que les courbes correspondant aux températures supérieures sont plus élevées, plus rapides, montent d'abord plus haut que les autres, mais ont finalement moins de développement dans le sens de l'axe des temps (la durée du mouvement étant moindre); par suite ces courbes se coupent les unes les autres successivement et d'autant plus près de l'axe des hauteurs que la température est plus élevée [1] [*fig.* 3, p. 172].

---

[1] Il serait facile de construire la courbe enveloppe.

On peut conclure de ce qui précède, ainsi que de nombreuses expériences faites sur des substances très-diverses par leur nature chimique et leurs propriétés physiques, que, *pour tous les liquides,* sans en excepter l'eau même dans le voisinage de son maximum de densité, *il y a accroissement de vitesse capillaire avec l'élévation de température;* que cette augmentation de vitesse diffère d'ailleurs d'un liquide à l'autre, et que, pour certains d'entre eux, la vitesse (dans la première seconde) peut doubler en passant de zéro à 50 degrés.

DEUXIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Les deux seules substances qui s'élèvent capillairement plus haut que l'eau pure, dans les mêmes conditions, étant le *chlorhydrate d'ammoniaque* et le *chlorure de lithium* (en solution aqueuse), il était rationnel d'étudier en particulier ces deux sels, sous le rapport de la *vitesse* d'ascension [1] dans un tube capillaire, en les prenant successivement en dissolutions aqueuses, alcooliques, acides, etc.

Les tableaux suivants renferment les résultats d'expériences comparatives faites sur ces deux sels :

---

[1] La vitesse, comme nous l'entendons dans ces expériences, a été définie précédemment : la longueur de la colonne liquide soulevée par capillarité au bout d'une seconde. La vitesse réelle peut d'ailleurs être obtenue graphiquement, avec une exactitude suffisante, en chaque point de la courbe figurative du mouvement, par la construction de la tangente correspondante. On peut même trouver ainsi la courbe des vitesses pour toute la durée du mouvement; mais la première façon d'entendre la vitesse permet d'exprimer en termes très-simples les relations qui existent entre les divers éléments de la question qui nous occupe.

Tube Γ (diamètre $= 0^{mm}, 24280$); $\alpha = 90°$.

TEMPS en SECONDES.	EAU DISTILLÉE. $\theta = 8°,9$.	CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE (dissolut. aqueuse saturée). $\theta = 8°,7$.	EAU DISTILLÉE. $\theta = 17°,6$.	CHLORURE DE LITHIUM (dissolut. aqueuse). $\theta = 17,6$.	ALCOOL ANHYDRE. $\theta = 17°$.	CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE (dissolution alcoolique saturée). $\theta = 17°,1$.	CHLORURE DE LITHIUM (dissolution alcoolique saturée). $\theta = 17°,5$.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1........	48	49	49,8	38,5	20,6	20,2	18,5
2........	63,1	55,5	66,3	54	29,1	27,6	25
3........	73,8	76,6	78,3	63,5	34,2	32	29,8
4........	81,8	84,6	84,3	70	37,5	35,3	32,8
5........	88,2	90,7	90,3	75,4	40	37,9	35
6........	93,3	95,5	95	80,2	41,8	40	36,7
8........	100,8	102,8	102	87,9	44,4	43,1	39,5
10........	106	108	107,1	93,9	46,1	45,1	41,5
12........	109,7	111,8	110,8	98,7	47,2	46,3	42,1
15........	113,6	116,5	114,5	104,3	48	47,5	44,8
20........	117,8	120	118,2	110,6	48,5	48,6	46,5
30........	122	123,5	121	117,3		49	47,5
40........	123,2	124,9	121,7	120,4		49,1	47,9
50........	123,5	125	122	121,7		(35 s.)	48
60........	123,8		122,1	122			48,4
70........	(62 s.)		(58 s.)	122,2			

Tube III (diamètre = 0^{mm}, 18639). $\alpha = 90^{o}$.

TEMPS en SECONDES.	ALCOOL ANHYDRE. $\theta = 17^{\circ},5$.	CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE (dissolution alcoolique saturée). $\theta = 17^{\circ},3$.	CHLORURE DE LITHIUM. (dissolution alcoolique saturée). $\theta = 18^{\circ},7$.
	mm	mm	mm
1..............	18,5	17,3	15,2
2..............	27,6	25,4	21,5
3..............	33,2	31	26,3
4..............	37	34,7	30
5..............	39	37,5	33
6..............	42,5	39,7	35,4
8..............	46,7	43,3	38,3
10..............	50	46,4	42,4
12..............	52,4	48,8	45
15..............	55	52	48
20..............	58	56	51,5
30..............	61	60	56
40..............	62,2	61,9	58,7
50..............	62,4	63	60
60..............	62,5	63,6	61,2
70..............	(65 s.)	63,8	61,8
80..............		63,9	62,1
90..............		(75 s.)	62,3
100..............			62,4
			(105 s.)

Ces tableaux montrent que :

1° La dissolution aqueuse saturée de chlorhydrate d'ammoniaque a une vitesse plus grande que celle de l'eau pendant toute la durée du mouvement;

2° Celle du chlorure de lithium est, au contraire, bien moins rapide que l'eau, quoique finalement elle s'élève un peu plus haut que celle-ci;

3° La vitesse du premier sel va en augmentant avec le degré de concentration du liquide, tandis que la vitesse du second diminue;

4° La dissolution alcoolique saturée du chlorhydrate d'ammoniaque est constamment moins rapide que l'alcool

anhydre qui lui sert de véhicule; le ralentissement est d'autant plus apparent que le degré de concentration du liquide est plus grand;

5° Il en est de même pour le chlorure de lithium en solution alcoolique;

6° La hauteur capillaire ascendante du premier sel (en solution alcoolique) est supérieure à celle de l'alcool, tandis que celle du second est inférieure; toutefois, si l'on prend la hauteur *descendante*, on la trouve supérieure à celle de l'eau, d'environ $0^{mm},1$.

Le chlorhydrate d'ammoniaque, dissous dans les acides chlorhydrique et azotique ainsi que dans l'ammoniaque et l'éther, communique à ses dissolvants sa propriété capillaire, c'est-à-dire que, dans un même tube, toutes les conditions étant égales, la solution de ce sel s'élève toujours plus haut que son dissolvant, et que la propriété est d'autant plus prononcée que la dissolution est plus concentrée, comme on le voit par le tableau suivant :

	Hauteur capillaire.
	mm
1° Chlorhydrate d'ammoniaque dissous dans l'acide chlorhydrique (très-soluble)................	109,5
Acide chlorhydrique demi-étendu (dissolvant employé)...........................	108,4
2° Chlorhydrate d'ammoniaque dissous dans l'acide azotique (assez soluble).....................	82,5
Acide azotique concentré (dissolvant employé)	82,0
3° Chlorhydrate d'ammoniaque dissous dans l'ammoniaque (assez soluble).....................	110,5
Ammoniaque.........................	110,2
4° Chlorhydrate d'ammoniaque dissous dans l'éther (très-peu soluble).........................	40,2
Éther................................	40,1

Il est probable, d'après ces exemples, que cette propriété est générale.

Dans le chlorure de lithium, cette propriété de s'élever

plus haut que l'eau pure, son dissolvant, étant déjà peu apparente, il devient difficile de décider si ce sel la communique aussi à ces dissolvants, car elle est déjà douteuse pour l'alcool.

Les substances qui, sous le rapport de la capillarité, ont le plus d'analogie avec le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorure de lithium sont les suivantes, sur lesquelles des expériences ont été faites dans le but de rechercher des rapprochements entre ces diverses dissolutions (*voir* le tableau de la p. 182).

Groupes isomorphes.

1° *Chlorure, bromure, iodure d'ammonium :*

Les *hauteurs capillaires* de ces sels en dissolutions aqueuses vont en diminuant de chacun d'eux au suivant, qu'on prenne, soit des solutions saturées, soit des poids égaux des substances dans des quantités d'eau égales, soit des poids proportionnels à leurs équivalents chimiques.

Les *vitesses capillaires* diminuent également du premier sel au troisième.

Quant à la *durée totale d'ascension*, elle va en augmentant (*fig.* 5).

2° *Chlorure, bromure, iodure de lithium :*

Pour ces sels, les *hauteurs capillaires* vont aussi en diminuant du premier au troisième; les vitesses, vers l'origine, vont, au contraire, en augmentant et les *durées totales* en diminuant (*fig.* 5. 1).

C'est ce que montre le tableau suivant; nous y joignons, comme terme de comparaison, les chiffres relatifs à l'eau, dans les mêmes conditions.

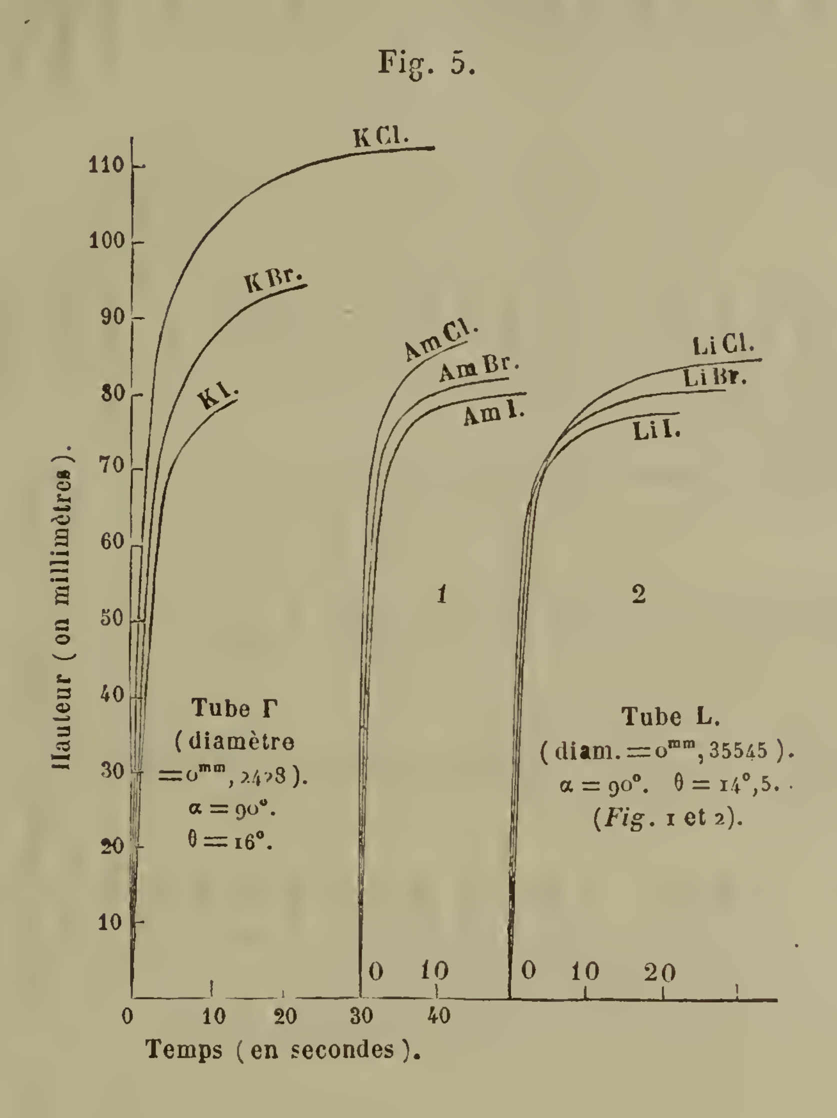
3° *Chlorure, bromure, iodure de potassium* (*fig.* 5.2).

Mêmes lois que pour le premier groupe (*voir* le tableau de ces sels, p. 183).

Ainsi, sous le rapport de la capillarité, ces substances

isomorphes présentent constamment cette gradation de propriétés si remarquables déjà en chimie.

Fig. 5.



Nous avons rapproché, dans les tableaux A, p. 162, les résultats d'expériences relatives aux liquides types qui forment en quelque sorte le cadre dans lequel viendront se placer successivement les diverses substances. Nous allons maintenant poursuivre l'examen d'autres liquides, en nous arrêtant spécialement sur les composés ammoniacaux et potassiques, après avoir complété d'abord notre tableau des acides et ajouté quelques expériences particulières sur la potasse et la soude plus ou moins diluées. (Tableaux B, p. 184 et suiv.)

Tube Γ (diamètre = $0^{mm},24280$). $\alpha = 90^{o}$.

TEMPS en SECONDES.	EAU DISTILLÉE. $t = 17^{o},6$.	CHLORURE DE GLUCYNIUM (dissolut. aqueuse). $t = 17^{o},6$.	CHLORURE DE POTASSIUM (dissolut. aqueuse). $t = 16^{o}$.	BROMURE DE POTASSIUM (dissolut. aqueuse). $t = 15^{o}$.	IODURE DE POTASSIUM (dissolut. aqueuse). $t = 17^{o}$.	BROMURE D'AMMONIUM (dissolut. aqueuse). $t = 15^{o}$.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1.........	49,8	30	48	46	39	47,1
2.........	66,3	46,3	65,5	60	52,3	65
3.........	78,3	57,6	75,5	68	63,1	74
4.........	84,3	66	82,2	73,5	67,5	80,3
5.........	90,3	72,2	87,5	77,3	70,2	84,8
6.........	95	77,4	91,6	80,6	72,3	88,1
8.........	102	85,3	97,9	85,4	75,3	93,2
10	107,1	91	102,3	88,4	77,1	97
12.........	110,8	95,1	105,7	90,1	78,2	99,4
15.........	114,5	99,5	108,4	91,6	79,5	101,7
20.........	118,2	104,5	110,7	92,8	80,5	103
25.........				(21°,7)	(19 s.)	103,3
30.........	121	110,1	112,1			103,5
40.........	121,7	112,5	113,3			
50.........	122	113,5				
60.........	122,1	114				
70.........	(58 s.)	114,2				
80.........		114,3				

Groupes isomorphes (dissolutions aqueuses saturées).
Tube L (diamètre = $0^{mm},35545$). $\alpha = 90^{o}$, $\theta = 15^{o},5$.

TEMPS en SECONDES.	AzH^4Cl	AzH^4Br	AzH^4I	LiCl	LiBr	LiI	EAU. Terme de comparaison.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1........	54,5	45	44	39	45	47,5	52
2........	65,5	62	61	53	56,2	59,4	64
3........	72	69,5	68	61	63,5	66	71,2
4........	76,8	73,7	72	66	68,7	70,1	76
5........	80,5	76,3	75,5	70	72,1	72,7	79
6........	82,4	78	76,5	73	74,6	74,5	81,3
7........	83,5	79,2	77,7	75,5	76,4	75,7	82,5
8........	84,2	80,2	78,2	77,4	77,5	76,4	83,4
9........	85	80,5	"	78,8	78,5	76,9	83,9
10........	85,5	80,8	78,6	80	79	77,1	84,2
12........	86,4	80,9	78,8	81,6	79,6	77,5	84,9
15........	87,4	81	79	83	80,2	77,7	85,5
16........		81,2	"	"	"	"	85,7
17........			79,1	"	"	"	85,8
20........				84,7	80,4	78 (19 s.)	
25........				85,6	80,5 (22 s.)		
30........				86			
32........				86,1			

B. *Acides et bases.*

TEMPS en SECONDES.	Tube L. $\alpha = 45°$.					
	EAU DISTILLÉE. $\theta = 15°$. $hd = 121$.	ACIDE OXALIQUE. $\theta = 15°,5$. $hd = 111,3$.	ACIDE ACÉTIQUE. $\theta = 15°,5$. $hd = 45,5$.	ACIDE TARTRIQUE. $\theta = 15°,5$. $hd = 108,5$.	ACIDE FORMIQUE. $\theta = 20°,8$.	ACIDE PICRIQUE. (Saturé.) $\theta = 12°$.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	52,7	40	26	37	43,6	51,5
2	71	57,6	34	50,5	59,9	68,5
3	82,4	68	38	59,2	67,5	78
4	89,6	75,4	40,4	65,7	71,9	84,5
5	95	81,4	42	71,5	74,7	90
6	99,5	86	43	76,3	76,7	"
7	103	90,4	43,9	80,5	78,4	"
8	105,4	94	44,4	84	79,7	"
9	108,5	97	44,8	87,2	80,8	"
10	110,5	99,6	45,1	90	81,7	104
12	113,7	103,6	45,3	94,3	82,8	"
14	116,1	106,5	45,4	97,7	83,5	"
15	117	107,5	"	99	"	"
16	117,6	108,6	45,5	100,4	83,8	"
18	118,4	"		102,4	83,95	"
20	119,2	110,6		104,4	84	114
25	120	111,2		106,2		"
30	120,4	*hd* signifie hau-		107,6		115,9
35	120,7	teur descendante.		"		"
40	121			108,5		116,3
50	(38 s.)					116,5 (45 s.)

TEMPS en SECONDES.	Tube L. $a = 45°$.					
	POTASSE (dissolution aqueuse très-concentrée). $\theta = 18°,9$ à $20°,5$.	POTASSE.... 1 EAU....... 4	POTASSE.... 1 EAU....... 8	POTASSE.... 1 EAU....... 16	SOUDE (très-concentrée.) $\theta = 15°,2$. $hd = 102$.	SOUDE au cinquième. $\theta = 15°,5$. $hd = 118$.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	27,3	43	48,5	49,5	17	45
2	37,25	58	64,1	64,9	24,5	64,5
4	49,8	74,3	78	79,6	33,1	85
6	58,16	82,9	86,1	88,6	38,5	96
8	64,76	88,16	91,9	95,2	43,2	103
10	70,3	91,9	96,34	100,2	47,1	108
20	88,16	102,8	107,71	111,6	63,4	116,5
30	97,5	107,8	110,8	113,3	72,5	117,8
40	102,9	109,1	111,7	113,76	78,3	
70	109,6	110,2	112,5	114,1	"	
100	111,3	110,72	113		92,6	
130	112,06	111			"	
150	112,3				"	
200					94,5	
250					95,5	
300					96,4	
350					96,8	

C. *Sels ammoniacaux.*

TEMPS en SECONDES.	Tube L, $\alpha = 45°$.					
	CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE. 0 = 19°,5.	CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$. 0 = 8°,9.	SULFATE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$. 0 = 13°,5.	SULFITE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$. 0 = 11°,5.	HYPOSULFITE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$. 0 = 14°,1.	PHOSPHATE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$. 0 = 13°,5.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1................	70	45	52,6	52,6	52,2	48,8
2................	82,5	62,1	68	68	67	64,6
3................	91,7	72,1	78,2	78,2	78	75
4................	97	78,9	86	86	85,3	82,5
5................	102,2	83,9	91,5	91,6	91	88
6................	105,4	88,2	95,6	95,7	94,7	92,2
7................	108	91,3	99	99,2	97,9	95,6
8................	109,8	94,2	101,8	102	101,5	98,4
9................	111,6	96,8	104,1	104,4	102,8	100,9
10................	112,7	99	106	106,6	104,5	103
12................	114,6	101,9	108,9	109,9	107,1	106,3
14................	116	105,9	110,7	111,9	108,6	108,5
16................	117,4	108,4	112	113,2	110	110,1
18................	118	110,5	112,8	114	110,9	111,2
20................	(17°,5)	112,2	113,6	114,5	111,5	112,1
22................		113,5	113,8	114,9	111,9	112,7
24................		114,6	114,2	115,2	112,21	113,3
26................		115,5	114,4	115,4	112,4	113,6
28................		116,2	114,5	115,6	112,5	113,9
30................		116,6	114,6	115,7	112,6	114,2
35................		117,15	114,8	115,9	112,7	114,5
40................		117,95	115	116,2	112,8	114,6
45................		"	115,1		113	
50................		118	115,2		113,1	
60................			115,3		113,2	

TEMPS en SECONDES.	Tube L. $\alpha = 45°$.					
	IODATE D'AMMONIAQUE SATURÉ. $\theta = 14°,1$.	BORATE D'AMMONIAQUE SATURÉ. $\theta = 14°,1$.	MOLYBDATE D'AMMONIAQUE SATURÉ. $\theta = 17°,7$.	BICHROMATE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$ $\theta = 13°,5$.	ACÉTATE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$ $\theta = 14°,2$.	TARTRATE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$ $\theta = 14°,3$.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	52,8	52	47,3	54	40,6	47,5
2	68	67	63,8	72,4	54	63
3	79	77,6	74,3	82,4	62,5	73
4	87,2	85,5	81,3	89,7	68,6	80
5	93	91	86,3	95,1	73,4	85
6	97,1	95,3	90	99,2	74,4	88,8
7	100,5	98,8	93	102,1	80,7	92,2
8	103	101,7	95,4	104,2	83,56	95,1
9	105,3	104,1	97,4	105,8	85,9	97,7
10	107	106	99,2	107	88	100
12	109,7	108,8	101,7	109	91	103,7
14	111,5	110,8	103,6	110,5	93,2	106,3
16	112,8	112,2	104,7	111,7	94,7	108,2
18	113,7	113,1	105,6	112,7	95,79	109,5
20	114,4	113,8	106,3	113,3	96,6	110,5
22	114,8	114,4	106,7	113,8	97,18	111,2
24	115,1	114,7	107,1	114,1	97,55	111,8
26	115,4	115	107,21	114,3	97,9	112,3
28	115,6	115,2	107,4	114,4	98,2	112,6
30	115,7	115,4	107,47	114,5	98,4	112,8
35	115,9	115,6	107,6	114,55	98,9	113,2
40	116	111,8	″	114,6	99,33	113,4
45	116,05	115,9	107,65		99,6	113,5
50	116,1	116	″		99,67	113,55
60			107,7		99,7	113,6
70					99,75	

TEMPS en SECONDES.	Tube L: $\alpha = 45°$.				
	MALATE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$. $\theta = 14°,1$.	CITRATE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$. $\theta = 14°,3$.	PICRATE D'AMMONIAQUE SATURÉ. $\theta = 13°,8$.	CYANURATE D'AMMONIAQUE SATURÉ. $\theta = 13°,5$.	BENZOATE D'AMMONIAQUE $\frac{1}{10}$. $\theta = 13°,2$.
	mm	mm	mm	mm	mm
1	49	47,1	53,8	54,6	42,5
2	64	62,1	72,2	72	54,7
3	73,5	70,8	81,6	81,4	63
4	80,6	75,9	88,3	81,1	69,3
5	86	80,4	94,2	94	73,92
6	89,8	84,6	98,2	98	77,9
7	93,1	88,25	101,4	101,3	81,3
8	96,2	91,5	104,2	104,1	84,3
9	98,7	94,4	106,3	106,2	86,8
10	101	97	108,1	108	88,9
12	104,8	100,7	110,7	110,6	92,4
14	107,5	103,4	112,6	112,6	95,17
16	109,3	105,4	113,9	114,1	97,2
18	110,5	106,9	114,9	115,2	98,7
20	111,3	108,1	115,5	116	99,9
22	111,9	109	116,1	116,6	100,73
24	112,4	109,72	116,4	117	101,4
26	112,7	110,35	116,7	117,3	101,8
28	113	110,84	116,9	117,4	102,2
30	113,3	111,2	117	117,6	102,4
35	113,7	111,83	117,1	117,7	102,95
40	114,1	112,22	117,2	117,8	103,3
45	114,2	112,4	117,25	117,9	103,7
50	114,3	112,5	117,3	118	
60	114,4			118,2	
70				118,3	
80				118,4	

D. *Sels de potasse et de soude.*

TEMPS en SECONDES.	Tube L. $\alpha = 45°$.					
	CARBONATE DE POTASSE $\frac{1}{10}$. $\theta = 8°,5$.	BISULFATE DE POTASSE $\frac{1}{10}$. $\theta = 8°,5$.	SOUS-SULFATE DE POTASSE $\frac{1}{10}$. $\theta = 12°$.	SULFITE DE POTASSE $\frac{1}{10}$. $\theta = 8°.5$.	PERCHLORATE DE POTASSE SATURÉ. $\theta = 12°$.	HYPOCHLORITE DE POTASSE SATURÉ. $\theta = 18°$.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1................	45,2	51	48,5	52,6	53	//
2................	61,7	67	64,5	68	69,5	//
3................	73,2	77,4	75	76	80,6	//
4................	82,3	85,2	82,5	83,5	88	//
5................	88,5	90,5	88	89	93,3	96
6................	93,4	94,5	92,3	93	97	//
7................	97	98,2	95,7	96,7	100	//
8................	100	101	98,7	99,7	102,4	//
9................	102,6	103,6	101,1	102,5	104,5	//
10................	104,4	105,3	103	104,6	106,5	107
12................	107,1	108	105,8	107,7	109,2	//
14................	109	109,9	107,5	109,9	111,1	//
16................	110,5	111,4	108,7	111,2	112,5	//
18................	111,6	112,2	109,5	112,1	113,3	//
20................	112,6	113	110	112,7	114	113,4
22................	113	113,5	110,3	113,1	114,5	//
24................	113,4	114,1	110,4	113,4	118,8	//
26................	113,8	114,3	110,5	113,65	115,1	//
28................	114	114,6	110,6	113,9	115,3	//
30................	114,4	114,8	110,7	114,1	115,5	114,5
35................	114,8	115	110,8	114,4	115,7	
40................	115,2	115,2	110,9	114,5	115,8	
45................	115,6	115,3	111	114,55		
50................	115,9	115,4	111,1	114,6		
60................	116,2	115,5				
70................		115,6				

TEMPS en SECONDES.	Tube L. $\alpha = 45^o$.					
	AZOTATE de POTASSE. $\theta = 15^o$. $hd = 112^o,5$.	BICHROMATE de POTASSE SATURÉ. $\theta = 16^o,8$.	PENTASULFURE de POTASSIUM $\frac{1}{10}$. $\theta = 12^o$.	PHOSPHATE de SOUDE $\frac{1}{10}$. $\theta = 18^o,8$.	HYPOSULFITE de SOUDE $\frac{1}{10}$. $\theta = 18^o,8$.	OLÉATE de SOUDE. $\theta = 13^o,5$.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	48,2	"	52	48	33	20,8
2	65,8	"	67,8	64,6	68	27,5
3	77	"	77	75,5	77	31,9
4	84	"	84,5	82,6	84	34,9
5	90	94	90	88	89	37,3
6	94	"	94,3	92,4	"	39,2
7	97,5	"	97,9	95,9	"	41,7
8	100,5	"	100,9	98,8	"	42,92
9	103	"	103,4	101,3	"	43,1
10	105,4	105,5	105,5	103,5	103	44,05
12	108,8	"	108,5	106,5	"	45,6
14	111,2	"	110,5	108,6	"	46,8
16	112,3	"	111,8	110,1	"	47,75
18	112,4	"	112,8	111,2	"	48,55
20		110	113,6	112	110,3	49
22		"	114,2	112,5	"	49,4
24		"	114,55	113	"	49,65
26		"	114,82	113,3	"	49,8
28		"	115,05	113,45	"	50
30		111,1	115,2	113,6	111,6	50,1
35		"	115,3	113,7		50,26
40		111,4	115,4	113,8		50,34
45				113,85		50,4
50						50,5
70						50,6

E. Sels divers.

TEMPS en SECONDES.	Tube L. $\alpha = 45°$. AZOTATE de BARYTE. $\theta = 8°,5$.	AZOTATE de STRONTIANE. $\frac{1}{10}$ $\theta = 17°,7$.	BROMURE de CHAUX. $\theta = 18°,4$.	SULFATE de MAGNÉSIE. $\theta = 15°$. $hd = 95°,2$.	CARBONATE de MAGNÉSIE. $\theta = 15°$. $hd = 117$.	CHLORURE de MAGNÉSIUM. $\theta = 9°,6$.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	46	47	51	32	48	52,5
2	64	63,8	66	45	64,7	67
3	74,5	72,3	78	54,5	75,6	76,5
4	81,5	80	86	61,4	82,7	84,5
5	87	85,1	92	66,6	88,2	90
6	"	89	"	71,3	92,7	"
7	"	92,2	"	75	96,7	"
8	"	94,85	"	78	100,3	"
9	"	97,05	"	80,4	103,2	"
10	102	98,93	96	82,5	105,7	104,5
12	"	102	"	86	109,7	"
14	"	104,4	"	88,7	112,4	"
16	"	106,3	"	91	114,2	"
18	"	107,8	"	92,2	115,7	"
20	116,6	109	108,5	93,3	117 (21 s.)	116,6
22	"	109,85		"		"
24	"	110,4		"		"
26	"	110,78		95		"
28	"	111,07				"
30	118	111,2				117,2
35	"	111,3				"
40	118,4	111,4				117,5
45	"					"
50	118,5					117,9

F. *Substances diverses.*

Tube L. $\alpha = 45^o$.

SUBSTANCES.	DEGRÉ de SATURATION.	TEMPÉRATURE du LIQUIDE.	LONGUEUR CAPILLAIRE au bout de 5 secondes.	LONGUEUR CAPILLAIRE totale.	DURÉE TOTALE du MOUVEMENT.
		°	mm	mm	sec.
Sulfate de nickel..............	$\frac{1}{10}$	18,2	93	113,4	40
Oxalate de chrome............	Saturé.	18,2	92,5	111,9	30
Alun de chrome...............	id.	18,2	93	112,5	30
Bromure de cadmium	$\frac{1}{10}$	16,7	92,5	110,5	45
Azotate d'urane...............	Id.	17,7	88	114,5	50
Protochlorure d'étain..........	Saturé.	16,7	79	98,3	40
Bichlorure d'étain	$\frac{1}{10}$	19	92	112	30
Acétate de cuivre..............	Saturé.	17,8	90	112	40
Chlorure de plomb............	Id.	9,6	92	118,7	40
Azotate de plomb	$\frac{1}{10}$	8,5	90,5	113,3	40
Azotate de bismuth......... ..	Saturé.	8,9	89,5	116,1	50
Azotate de mercure............	Id.	8,9	93,6	118	60
Chlorure d'or..................	Concentré.	18,2	79,5	92	40
Sulfate de morphine...........	Saturé.	17	90	114	50
Alcool méthylique.............	"	13,5	48	49,5	10
Éther chlorhydrique...........	"	20,5	"	34	3,5
Pétrole.......................	"	13,5	46,4	47	7

La vitesse ascensionnelle à l'origine du mouvement étant théoriquement infinie pour chaque liquide, il n'y a pas lieu de comparer les vitesses des liquides *au départ*; mais on peut les comparer après un temps appréciable, une seconde par exemple, ou une demi-seconde s'il est possible. Pour donner une idée de ces vitesses comparatives avec quelques liquides très-différents par leur nature, citons les résultats suivants obtenus avec le tube L (diamètre $= 0^{mm}, 35545$); inclinaison du tube $= 45$ degrés; température $= 19^{\circ}, 5$ à 20 degrés.

	ESPACE PARCOURU au bout de 1 sec.	ESPACE TOTAL.	RAPPORT de CES ESPACES.
	mm	mm	
Eau	62	117	$0,5299 > \frac{1}{2}$
Bromure de potassium..	46	92,8	$0,495 < \frac{1}{2}$
Éther sulfurique........	35	37,2	$0,940 > \frac{9}{10}$
Potasse caustique.......	27,3	112,3	$0,243 > \frac{1}{5}$
Alcool..................	26,3	45,12	$0,582 > \frac{1}{2}$
Acide sulfurique........	15,8	50,6	$0,312 < \frac{1}{3}$

Ces résultats seront encore plus saisissables quand nous les rapprocherons plus loin de la durée totale du mouvement.

La vitesse capillaire augmentant avec la température, tandis qu'au contraire la hauteur totale diminue, ainsi que la durée d'ascension, il résulte de cette double variation que le rapport précédent : $\frac{\text{espace parcouru en } 1^s}{\text{espace total}}$, croît avec la température; mais le premier terme a ici plus d'influence que le second sur le changement de valeur de ce rapport; car, tandis qu'un accroissement de température de 25 degrés (de zéro à $24^{\circ}, 5$) augmente de 13 millimètres la vitesse de l'eau pure au bout d'une seconde (tube III, $\alpha = 90$ degrés), la hauteur finale de ce liquide, dans les mêmes conditions, diminue seulement de 8 millimètres.

Durée totale du mouvement ascendant.

La durée totale du mouvement est un élément important, surtout au point de vue théorique. Malheureusement sa détermination est peu sûre et dépend des moyens plus ou moins précis que l'on emploie pour l'obtenir.

En effet, le mouvement, avant de s'éteindre, se ralentit de plus en plus, et l'on conçoit qu'il est difficile de fixer avec certitude le moment où il cesse d'être appréciable.

Il faut donc se contenter encore ici d'une approximation ; car, à la rigueur, ce temps est infini, la vitesse finale étant représentée par le rapport des deux côtés du triangle rectangle dont l'hypoténuse est la tangente au dernier point de la courbe, cette tangente étant horizontale.

Cette approximation peut être jugée suffisante lorsque le sommet de la colonne ascendante ne varie plus de $0^{mm},1$,

En 10 secondes pour les liquides très-lents ;
En 5 id. comme l'eau ;
En 2 id. assez rapides, comme les bromure, chlorure de potassium, bromure d'ammonium ;
En 1 ou $\frac{1}{2}$ seconde pour les plus rapides, comme l'éther sulfurique, le chloroforme, le sulfure de carbone ;

Et quand la hauteur finale ascendante et le temps correspondant ne varient pas de $0^{mm},1$ d'une expérience à la voisine, dans les mêmes conditions.

Si, pour la vitesse d'ascension spontanée dans un tube capillaire, la dissolution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque est le seul liquide qui l'emporte sur l'eau pure, en revanche, on en trouve beaucoup d'autres qui, sous le rapport dela durée totale du mouvement, se placent avant l'eau, c'est-à-dire qui accomplissent leur ascension complète

plus rapidement que l'eau, dans les mêmes conditions; telles sont les dissolutions aqueuses suivantes :

Chlorure de potassium,
Iodure de potassium,
Bromure de potassium,
Bromure d'ammonium,
Iodure d'ammonium.

Tels sont aussi :

L'alcool et de nombreuses dissolutions alcooliques,
Le sulfure de carbone,
L'éther sulfurique,
Le chloroforme, etc.

Pour l'éther, la durée du mouvement est considérablement moindre que pour l'eau (cinq à six fois avec le tube L, $\alpha = 45$ degrés).

Les liquides dont la durée totale du mouvement est *plus longue* que celle de l'eau sont les plus nombreux; parmi les plus lents, on peut citer les suivants :

Acide sulfurique pur,
Acide oléique,
Potasse concentrée,
Soude,
Glycérine,
Silicate de potasse,
Huiles, sirops, etc.

D'après ces seuls résultats, on voit immédiatement que les liquides qui ont la plus grande vitesse vers l'origine du mouvement ne sont pas toujours ceux qui s'élèvent le plus haut.

Si l'on voulait avoir les *vitesses relatives moyennes* des divers liquides pour des conditions identiques, il faudrait comparer l'espace total parcouru par chaque li-

quide au *temps total* employé à le parcourir; ainsi l'on aurait :

Pour l'eau........... .... $\frac{E}{T} = \frac{117}{20} = 5,85$

Pour l'éther.......... .. $\frac{35}{3,5} = 10,62$

Pour l'éther chlorhydrique. $\frac{3,5}{34} = 9,6$

Pour le chloroforme....... $\frac{27,4}{3} = 9,8$

Pour le sulfure de carbone.. $\frac{41}{3} = 13,66$

L'éther aurait donc une vitesse relative moyenne presque double de celle de l'eau. Sous ce rapport, le sulfure de carbone, qui accomplit son mouvement dans le temps le plus court, serait *le plus rapide* des liquides. Le rapport $\frac{\text{espace total}}{\text{temps total}}$ pourrait exprimer la *fluidité* du liquide : $F = \frac{E}{T}$.

D'autre part, si l'on cherche les relations qui existent entre la *durée totale* du mouvement et les autres éléments de la question : nature et température du liquide, diamètre et inclinaison du tube, longueur de la colonne soulevée, on trouve que :

1° Chaque liquide a une *durée* d'ascension qui lui est propre et qui dépend de *sa nature ;*

2° Cette durée diminue avec la *température,* puisqu'alors la vitesse augmente et que la hauteur finale est moindre quand la température s'élève ;

3° Elle diminue aussi avec le *diamètre du tube ;*

4° Elle augmente, au contraire, avec l'*inclinaison* du tube ;

5° Enfin elle n'est pas en rapport simple avec la *longueur* de la colonne soulevée.

Les expériences à ce sujet ne sont pas encore assez précises pour en pouvoir tirer des lois rigoureuses.

Mouvement ascensionnel des liquides dans les tubes inclinés.

L'étude du mouvement ascendant des liquides dans les tubes capillaires sous différentes inclinaisons est, en réalité, le cas général de la question qui nous occupe; mais, outre l'intérêt que présente cette recherche au point de vue théorique, l'emploi des tubes obliques s'offre naturellement comme moyen pratique d'observer, plus facilement qu'avec les tubes verticaux, le phénomène de l'ascension capillaire.

En effet, la durée du mouvement y est considérablement augmentée, et, pour ainsi dire, à volonté; la marche du liquide plus longtemps soumis à l'observation, par conséquent mieux suivie; la couche mouillante (adhérente ou amorçante) restant plus facilement et plus longtemps en place; les relais pouvant être plus éloignés les uns des autres, etc.

Il faut dire, toutefois, que ces avantages sont contre-balancés par un inconvénient grave, à savoir : que la plus minime malpropreté du tube, le plus léger dépôt (cristallin ou autre) laissé par la couche mouillante, surtout quand la dissolution est concentrée et le liquide assez volatil, suffit pour ralentir considérablement et même pour arrêter le mouvement, dans le voisinage de la hauteur finale, notamment avec des tubes très-fins et très-inclinés.

La première chose dont il fallait s'assurer tout d'abord était de savoir si la hauteur verticale maxima finale était la même dans un tube incliné et dans ce même tube vertical, les autres conditions étant identiques.

Théoriquement, la hauteur capillaire (longueur projetée verticalement) d'un liquide dans un tube assez large est, en général, toujours la même, quelle que soit l'inclinaison du

tube; mais quand on opère avec des tubes de diamètre très-petit, de $0^{mm},1$ à $0^{mm},2$, la hauteur *descendante* augmente un peu avec l'inclinaison du tube et se trouve même en différer de 1 à 2 millimètres sur une longueur de 400 à 500 millimètres, quand l'inclinaison est de 15 à 20 degrés. La hauteur *ascendante,* au contraire, diminue avec l'inclinaison, vérification faite de la propreté absolue des tubes.

Ce double phénomène s'explique par un faible frottement du liquide contre les parois du tube. La moyenne de ces deux hauteurs (toujours comptées verticalement) paraît être plus petite que la hauteur théorique, le frottement produisant plus d'effet quand le liquide monte que quand il descend.

Cette constance dans la hauteur, verticalement projetée, de la colonne d'un même liquide dans un tube placé sous différentes inclinaisons (toutes autres choses égales d'ailleurs) s'explique par la permanence de la forme finale du ménisque (cause première de l'ascension capillaire) dans toutes les positions plus ou moins inclinées du tube employé. En effet, le ménisque d'un liquide, dans un tube suffisamment capillaire, reste toujours normal à l'axe du tube, quelle que soit l'inclinaison de celui-ci, ce qu'on peut d'ailleurs vérifier à la loupe. Si le contour de la surface méniscale était horizontal dans un tube incliné, ce qui aurait lieu avec des tubes peu capillaires, cet anneau serait alors plus grand que le contour correspondant à la direction normale; par suite, d'après une loi connue, la hauteur du liquide devrait être moindre. Or, cette hauteur finale restant constante (du moins avec des liquides bien fluides et des tubes suffisamment capillaires), on en conclut que le ménisque conserve la même forme dans toutes les inclinaisons du tube.

Cette permanence dans la forme du ménisque, sous les diverses inclinaisons du tube, c'est-à-dire sa position toujours normale à l'axe, pourrait servir à donner une limite

de la capillarité d'un tube, en prenant un liquide déterminé, l'eau par exemple, à une température fixe zéro.

L'expérience constatant que la hauteur verticale reste à peu près constante, pour un même liquide, dans un même tube (toutes circonstances égales d'ailleurs), quelle que soit l'inclinaison de ce tube, on pourrait penser que le liquide parcourra dans le même temps tout l'espace variable qu'il a à franchir, en tous cas, pour arriver à la même hauteur comptée verticalement, c'est-à-dire que la vitesse absolue du liquide devra être d'autant plus grande que le tube sera plus incliné; mais cela n'a pas lieu. L'expérience démontre que les hauteurs correspondant à un même temps diffèrent d'autant plus pour un même tube que son inclinaison est plus grande et son diamètre plus petit. Le tableau suivant met ce résultat en évidence :

Mouvement ascendant spontané de l'eau pure dans les tu
à la températ

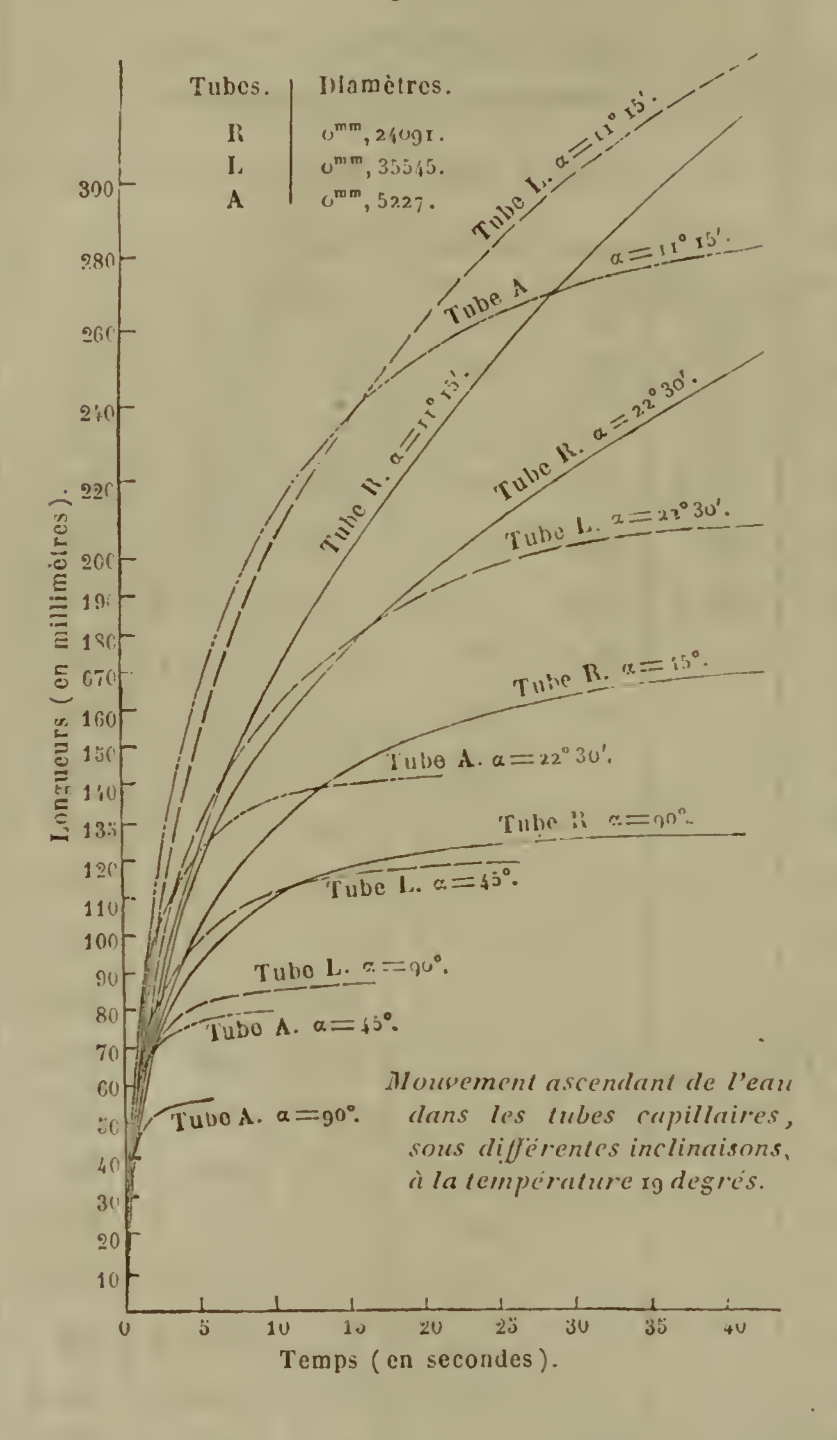
TEMPS en SECONDES.	TUBE R (diamètre = 0^{mm},24091).						TUBE L (diamè		
	90°.	67° 30′.	45°.	22° 20′.	11° 15′.	0	90°.	67° 30′.	45°.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	
1...	52,4	52,8	55,7	60	63	67	55,6	56,5	62
2...	69	69,6	73	80	84,1	90	68,2	70	78,
3...	79,7	80,6	84,4	94,4	100	107,2	76,3	78	87,
4...	87,4	88,2	93,5	106	113,1	122	80	82,5	94,
5...	93,2	95	102,2	115,5	125	136	81,8	85	99,
6...	98	100	107,7	124,5	135,4	148,1	82,8	86,5	103,
7...	101,8	104,6	113,5	132	145	160	83,5	87,7	106,
8...	105,2	108,6	118,5	139,2	153,2	171	83,9	89	108,
9...	107,9	111,6	123,1	145,5	161,1	181,1	84,2	90	110,
10...	110,2	114,5	127,4	151,3	168,2	191	84,4	90,4	112,
12...	113,6	119	134,6	162	181,5	208,8	84,6	91	114,
14...	116	122,4	140,7	172	193,6	225	84,8	91,2	115,
16...	117,9	125	145,7	181	205	241	84,9	91,4	116,
18...	119,4	127,1	149,8	189	215,6	256,3		91,5	116,
20...	120,5	129	153,3	196	226	272		91,6	117
22...	121,4	130,4	156,2	202,2	236,1	286,4			117,
24...	122	131,5	158,7	208,5	246	301			117,
26...	122,5	132,5	160,8	214	256	315,7			
28...	122,8	133,1	162,6	219,4	265	330			
30...	123	133,6	164	224,8	274,2	344			
35...	123,2	134,4	166,6	237	295	379			
40...	123,3	134,5	168	248	314	412			
45...		134,6	168,8	258,5	331	444			
50...			169,2	267,9	352	476			
60...			169,8	283,7	373	538			
				etc.	etc.	etc.			

pillaires de divers diamètres et sous différentes inclinaisons,
19° à 19°,5.

= 0^{mm},35545).			Tube A (diamètre = 0^{mm},5227).						TEMPS en SECONDES.
22°30 .	11° 15'.	0	90°.	67° 30'.	45°.	22° 30'.	11° 15'.	0	
mm 69,6	mm 74	mm 78	mm 52,1	mm 54	mm 61,6	mm 75	mm 85	mm 92	1
92,5	99	112	54,9	58,1	70,7	96	116	139	2
108	120,4	141	55,7	59,6	74,4	106	136	175,5	3
119,7	137	164	55,9	60,4	76,1	116,5	155,4	209	4
129,3	151,4	185	56	60,8	77	122,5	169,2	239	5
137,5	164	204	56,2	60,9	77,9	127,4	180,4	266	6
144,7	175,3	221		60,95	78	130,7	190	291	7
151,2	186	237		61	78,1	133,5	196	305	8
157	196	252			78,2	135,5	205	336	9
162,1	205,3	265			78,25	137	211,2	355	10
170,7	220,1	291,2				139	222,2	388,5	12
177,5	235	314				140	232,6	419	14
183,2	246,3	334,5				140,5	241	446,6	16
187,9	256,6	352,5				140,8	248	462,5	18
191,7	266	369				141,1	254	496	20
194,8	274	383					259	512	22
197,5	281,6	396					263,3	525,5	24
199,6	289,1	407,6					266.8	537,5	26
201,4	296	419					269,8	549	28
202,8	302	429					272,5	559,6	30
205,5	316	452,4					277,5	585	35
207,2	328	472					281	608	40
208,3	339,5	"						630	45
208,5	350	501						648	50
	368	521						664	60
	etc.	etc.						etc.	

En jetant les yeux sur ce tableau et sur les courbes de la *fig.* 6, qui le représente, on voit d'abord que la vi-

Fig. 6.



Mouvement ascendant de l'eau dans les tubes capillaires, sous différentes inclinaisons, à la température 19 degrés.

tesse vers l'origine du mouvement, ou simplement l'espace parcouru au bout de la première seconde, va en augmentant à mesure que le diamètre augmente; mais, avec un peu d'attention, on ne tarde pas à s'apercevoir que la vitesse dans les tubes étroits prend de plus en plus le dessus, par rapport à celle qu'on observe dans les tubes larges,

parce que, dans ceux-ci, la hauteur est faible (étant en raison inverse du diamètre) et le ralentissement de vitesse très-prompt dès les premières secondes du mouvement. Il résulte de là que, en réalité, la *vitesse au départ est d'autant plus grande que le tube est plus large*. Quand le fait n'est déjà plus vrai au bout de la première seconde, on n'a qu'à l'observer au bout de $\frac{1}{2}$ seconde, ou après un temps moindre, si l'on peut, et l'on verra que la loi énoncée est vraie en tous les cas. D'ailleurs elle se vérifie de plus en plus facilement à mesure que l'inclinaison des tubes augmente; car alors la durée du mouvement permet de saisir avec évidence cette loi générale.

Autre loi : Si l'on joint les points extrêmes des courbes correspondant à un liquide, dans un même tube, mais sous des inclinaisons différentes, on trouve que la ligne de jonction est sensiblement droite. Voilà donc une relation géométrique entre les durées d'ascension d'un liquide dans un tube capillaire et les inclinaisons de ce tube, la température restant la même dans tous les cas.

Nous venons de voir que la vitesse ascensionnelle d'un liquide dans un tube capillaire augmente, vers l'origine du mouvement, avec le diamètre du tube pour une inclinaison constante.

Comme, d'un autre côté, les hauteurs finales du liquide dans des tubes différents sont en raison inverse des diamètres, il en résulte que les courbes correspondantes se coupent les unes les autres à des distances d'autant plus rapprochées de l'origine que ces diamètres diffèrent davantage. C'est ce que font ressortir le tableau suivant et les courbes (*fig.* 7, p. 205), qui traduisent graphiquement les nombres qu'il contient.

Mais un autre fait non moins explicite et digne d'être remarqué résulte du développement des courbes relatives aux quatre tubes mis en expérience avec l'eau pure et dans les mêmes conditions : c'est que, en joignant les extrémités

de ces lignes, on en obtient une autre sorte de courbe enveloppe intérieure, très-régulière, qui établit une relation géométrique entre les diamètres des tubes, les hauteurs capillaires et les durées d'ascension d'un même liquide dans ces tubes lorsqu'ils conservent une inclinaison constante (*fig.* 7).

Lois des diamètres.

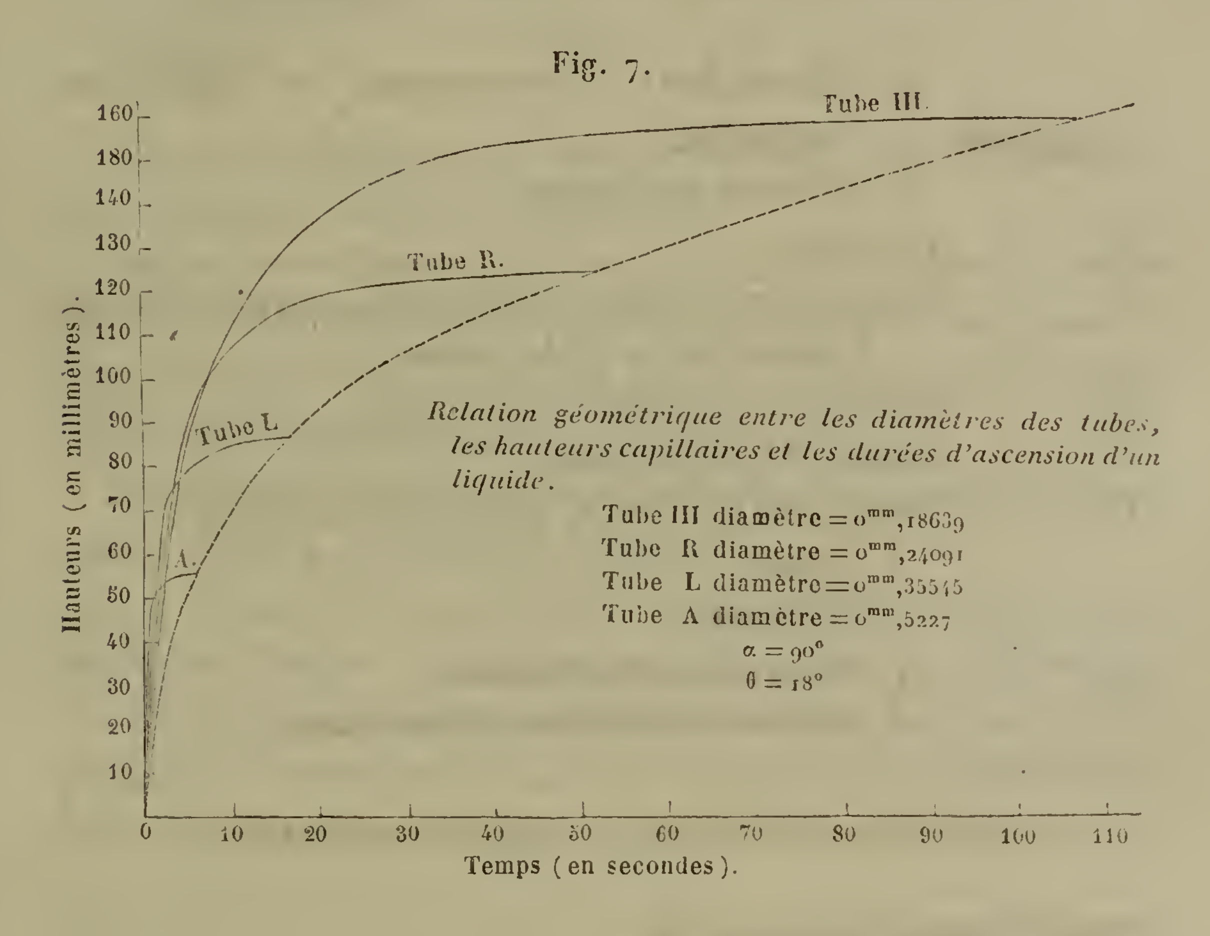
Eau pure. Tubes verticaux.

TEMPS en SECONDES.	TUBE III. Diam. = 0^{mm},18639. Tempér. = 17°,7	TUBE R. Diam. = 0^{mm},24491. Tempér. = 17°,6.	TUBE L. Diam. = 0^{mm},35546. Tempér. = 18°.	TUBE A. Diam. = 0^{mm},5227. Tempér. = 19°.
	mm	mm	mm	mm
1....	41,5	49	53	52,1
2....	61	65	67,5	54,9
3....	73,5	77	74,6	55,7
4....	82,6	82,5	77,6	55,9
5....	90	90	81,2	56
6....	96,5	96	83	56,2
8....	106,5	103,7	84,2	
10....	114,5	108,5	84,7	
12....	121	111,7	84,9	
15....	128,6	115,5	85	
20....	138	119	(16 s.)	
30....	148	122		
40....	153,4	122,6		
50....	156,1	123		
60....	157,4	(52 s.)		
70....	158			
80....	158,4			
90....	158,8			
100....	159			
	(105 s.)			

Les conclusions générales des expériences relatives aux tableaux ci-dessus (p. 200) ont été données précédemment (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1872). Une planche y représente l'*onde capillaire* de seconde en seconde, pour l'un des trois tubes (le tube moyen L). Les

ondes relatives aux deux autres tubes seraient assez différentes de celle-ci; pour le tube R, le plus fin, les courbes ondulatoires sont plus élevées dans le sens vertical et ont moins de développement dans le sens horizontal, tandis que, pour le tube A, le plus large, les courbes sont peu élevées, mais prennent dans le sens horizontal un développement deux fois plus rapide qu'avec le tube R.

Fig. 7.



On peut continuer l'observation du mouvement au-dessous de l'horizontale et obtenir ainsi une *onde capillaire complète*. Nous ne nous arrêterons pas maintenant sur ce sujet, qui a trait au *mouvement descendant*, sur lequel nous reviendrons plus tard.

Classement des liquides relativement à la capillarité.

On peut classer les liquides, sous le rapport de la capillarité, en divers groupes, soit d'après la hauteur ou la longueur de la colonne soulevée spontanément, soit d'après la

vitesse ou l'espace parcouru au bout de la première seconde, soit enfin d'après la durée totale du mouvement.

Sans qu'il soit nécessaire de donner des chiffres pour ce classement d'un certain nombre de liquides, on peut, en généralisant les résultats, tracer le cadre suivant :

1° *Hauteurs capillaires* (par ordre décroissant) :

1er groupe.	Chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution aqueuse, Chlorure de lithium.
2e »	Eau pure.
3e »	Dissolutions salines nombreuses, surtout de sels d'ammoniaque et de potasse.
4e »	Acides inorganiques et organiques.
5e »	Alcalis et bases diverses.
6e »	Corps gras (glycérine, acide oléique, huiles).
7e »	Alcool, Essences.
8e »	Éthers, naphte, benzine, Sulfure de carbone, chloroforme.

2° *Vitesses capillaires* (par ordre décroissant) :

Chlorhydrate d'ammoniaque.
Eau.
Éther, alcools.
Acides azotique, chlorhydrique, etc.
Alcalis.
Acide sulfurique.
Corps gras.

3° *Durée totale du mouvement* (par ordre croissant) :

Sulfure de carbone.
Chloroforme.
Éther.

Alcool.
Chlorhydrate d'ammoniaque.
Dissolution de sels de potassium et d'ammonium.
Eau.
Dissolutions salines nombreuses.
Acides.
Potasse, soude.
Acide sulfurique.
Corps gras.

On trouve donc, parmi les mouvements ascensionnels des liquides dans les tubes capillaires :

Toutes les *vitesses,* depuis la plus insaisissable par sa rapidité (théoriquement infinie à l'origine du mouvement) jusqu'à la plus imperceptible par sa lenteur vers la fin du mouvement (théoriquement jamais nulle) ;

Des *durées* fort différentes, depuis des fractions de seconde jusqu'à des heures entières ;

Des *espaces* variant depuis quelques millimètres, pour les tubes larges et verticaux, jusqu'à 50 centimètres, 1 mètre et plus pour les tubes fins et très-inclinés ; théoriquement, le mouvement devrait se continuer indéfiniment dans les tubes horizontaux, avec une vitesse décroissante [1].

---

[1] *Voir*, pour le résumé général des résultats, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 230.

RÉSUMÉ

HAUTEUR CAPILLAIRE.	VITESSE CAPILLAIRE.	DURÉE DU MOUVEMENT.
1° Chaque liquide a une *hauteur capillaire* qui lui est propre, dans des conditions déterminées. Ordre des hauteurs. { Dissol. aq. de chlorh. d'amm. » de chlor. de lithium. Eau, etc.	1° Chaque liquide a une *vitesse capillaire* qui lui est propre, dans des conditions déterminées. Ordre des vitesses. { Dissol. aq. de chlorh. d'amm. Eau, etc.	1° Chaque liquide a une *durée* totale de mouvement qui lui est propre. Ordre des durées { Chloroforme, sulfure de carb. Éther sulfurique. Dissol. aqueuse de KCl. KI. Eau.
2° La hauteur capillaire d'un liquide *diminue* à mesure que sa *température* s'élève.	2° La vitesse capillaire de chaque liquide *augmente* quand la *température s'élève*.	2° La durée totale du mouvement d'un même liquide *diminue* à mesure que la *température s'élève*.
3° Les hauteurs capillaires, pour un même liquide, sont en *raison inverse* du *diamètre* des tubes (loi de Jurin).	3° Les vitesses capillaires au départ d'un même liquide *augmentent* avec le *diamètre* des tubes.	3° Les durées d'ascension d'un liquide *diminuent* quand le *diamètre* du tube *augmente*.
4° Les hauteurs capillaires d'un liquide, mesurées verticalement dans un même tube, sous diverses *inclinaisons*, sont sensiblement égales.	4° Les vitesses capillaires, au départ d'un liquide, dans un même tube diversement incliné, *croissent* en longueur absolue, avec l'inclinaison du tube; mais les espaces parcourus au bout de temps égaux ne sont pas verticalement les mêmes et diminuent avec l'inclinaison du tube.	4° Les durées totales du mouvement *augmentent* avec l'inclinaison du tube, pour un même liquide, toutes conditions égales d'ailleurs.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LA CONDENSATION DES GAZ PAR LES CORPS SOLIDES ET LA CHALEUR DÉGAGÉE DANS L'ACTE DE CETTE ABSORPTION. — RELATIONS DE CES EFFETS AVEC LES CHALEURS DE LIQUÉFACTION ET DE SOLIDIFICATION DES GAZ;

Par M. P.-A. FAVRE.

Les phénomènes thermiques qui accompagnent les actions chimiques offrent une connexion intime avec les affinités des corps ou le degré de stabilité des combinaisons ([1]). Il y avait intérêt à mesurer, à ce point de vue, les effets thermiques dus à l'action réciproque des gaz et des solides, bien que ces phénomènes paraissent dépourvus de cette intensité qui accompagne les actions chimiques proprement dites. Des recherches entreprises sur ce sujet sont de nature à éclairer, peut-être, une classe de phénomènes que M. Chevreul a rapportés à une force spéciale qu'il a appelée *affinité capillaire*.

De Saussure ([2]), le premier, a constaté et mesuré l'absorption des gaz par les corps poreux. Il remarqua, en outre, que les gaz condensés dans les pores du charbon produisent des réactions chimiques anormales. Dœbereiner ([3]) reconnut plus tard au noir et à la mousse de platine la propriété d'absorber tous les gaz combustibles avec dégagement de chaleur, et, comme de Saussure, il constata que les gaz ainsi condensés offraient des affinités exaltées; que, dans ces conditions, l'hydrogène, par exemple, se combinait directement à l'oxygène. A la nou-

---

([1]) P.-A. Favre, Thèse; Paris, 1853; et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXIV, p. 241.

([2]) *Bibliothèque Britannique*, t. XLIX et L; 1812.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIV, p. 91; 1823.

velle de la découverte de Dœbereiner, Dulong et Thenard (¹) entreprirent une série d'expériences du même ordre et trouvèrent que la pierre ponce, la porcelaine, le verre, le cristal de roche, le palladium, le rhodium, l'iridium, etc., possédaient, suivant la température, des propriétés analogues à celles de la mousse de platine. Ces expériences, entreprises dans le but de découvrir la cause des phénomènes, afin d'en donner une théorie, restèrent sans résultat. Mitscherlich (²) reprit plus tard ces expériences, et on lui doit des considérations pleines de sagacité. Ainsi il mesura le volume de gaz absorbé, calcula le volume des pores du charbon de bois et arriva à cette conclusion que certains gaz doivent se trouver dans ces pores à l'état liquide; il donna même pour l'acide carbonique l'épaisseur de la couche liquide. Afin d'expliquer les phénomènes de condensation et de combinaison, il adopta les idées de Berzélius en faisant intervenir la force catalytique. MM. Jamin et Bertrand (³) firent entrer la question dans une phase nouvelle en étudiant la condensation des gaz à la surface des corps solides. Fractionnant leurs expériences et opérant, soit sous la même pression, soit sous des pressions différentes, ils conclurent : 1° que l'absorption se fait avec une énergie d'autant plus grande que la pression initiale est plus faible; 2° qu'après avoir absorbé des gaz une première fois la substance solide en retient une portion considérable qu'on ne peut lui enlever et qui diminue d'autant son pouvoir de condensation.

Pouillet a prouvé que l'imbibition du sable quartzeux pur par l'eau distillée est accompagnée d'un dégagement de chaleur; or l'imbibition peut être assimilée, comme le

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIII, p. 440, et t. XXIV, p. 380; 1823.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VII, p. 15; 1843.

(³) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, p. 994; 1853.

fait observer Matteucci, à un phénomène capillaire. Sans vouloir me permettre de discuter ici les théories présentées par Laplace, d'une part, et par Poisson, d'autre part, sur l'action capillaire, je crois devoir faire observer, en passant, que l'on pourrait espérer peut-être quelques arguments intéressants pour la théorie, à l'aide d'observations délicates de calorimétrie, puisque, dans l'une des théories, on est obligé d'admettre un accroissement de densité du liquide au contact ou très-près du contact du corps solide.

On sait que M. Becquerel a prouvé que les seules actions capillaires sont capables d'engendrer des courants électriques. Tous les physiciens connaissent ses importantes recherches sur les actions électro-capillaires et les phénomènes d'électrolyse qui s'y rattachent.

J'ai voulu, dans les lignes qui précèdent, exprimer seulement que l'étude des forces chimiques capillaires, telles que l'absorption par les corps poreux, etc., peut être éclairée par la détermination des effets thermiques.

Dans ce travail, dont un premier extrait a été publié il y a bientôt vingt ans [1], je me suis proposé d'étudier avec précision les phénomènes thermiques qui se produisent lorsque les corps solides sont *mouillés* par les gaz, si l'on veut bien me passer cette expression.

J'ai aussi cherché à vérifier, par quelques expériences thermiques, l'assertion de Mitscherlich sur l'état de certains gaz dans les pores du charbon et j'ai voulu savoir si, indépendamment de la force nécessaire pour déterminer la liquéfaction du gaz ainsi emprisonné dans les cellules du charbon, il y avait encore une part à faire à une action spéciale et indépendante du seul changement d'état. Pour répondre à cette question, il fallait évidemment connaître

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX, p. 729; 1854.

la chaleur de liquéfaction de quelques gaz, ou, ce qui revient au même, la chaleur absorbée pendant la volatilisation de ces gaz d'abord liquéfiés ou solidifiés. Ces résultats devaient être comparés aux effets thermiques dus à l'absorption de ces gaz par certains corps poreux, tels que le charbon par exemple.

J'ai déterminé avec le plus grand soin la chaleur latente de volatilisation de l'acide sulfureux et du protoxyde d'azote liquides et celle de l'acide carbonique solide.

Ces dernières expériences ont pu être réalisées, grâce à la bienveillance et à la libéralité avec lesquelles M. Dumas a mis à ma disposition son laboratoire et les produits gazeux liquéfiés et solidifiés. Je me fais un devoir de lui témoigner ici ma reconnaissance, ce savant illustre ayant bien voulu accorder aux expériences ses encouragements ainsi que la sanction de sa présence.

Après une longue série de recherches, j'ai été conduit à admettre, en 1866 ([1]), que l'hydrogène électrolytique est *actif* et que, pour passer à l'état gazeux ordinaire, il met en jeu une quantité de chaleur qui peut être évaluée à 4600 calories environ. Cette quantité de chaleur n'est pas transmissible au circuit, de sorte que le changement allotropique de l'hydrogène appartient à cette classe de phénomènes que j'ai appelés *méta-électrolytiques*.

Mes recherches plus récentes sur l'*occlusion* de l'hydrogène par le palladium ([2]), recherches entreprises à la suite de la belle découverte de Graham, ont montré que : 1° la quantité de chaleur due à la formation de l'alliage d'*hydrogénium* et de palladium était de 9000 calories environ; 2° que le mode de condensation de l'hydrogène par le palladium n'est nullement comparable au mode de condensa-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 373.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, séances des 7 et 28 juin 1869.

tion des gaz par le charbon de bois. En effet, lors des absorptions fractionnées de gaz par le charbon, la fixation successive de poids égaux d'un gaz donné, de l'acide carbonique par exemple, correspond à des effets thermiques de plus en plus faibles ([1]). La fixation de l'hydrogène sur le palladium, au contraire, est telle, qu'à des poids égaux d'hydrogène, condensés successivement sur le métal en lames, correspondent des quantités de chaleur égales. Aussi la condensation de l'hydrogène par le palladium donne-t-elle naissance à un alliage défini. 3° Enfin j'ai cherché si la chaleur mise en jeu par la formation de l'alliage précité profite au courant, et j'ai établi que les 9000 calories, environ, dégagées par cette réaction, ne sont nullement transmissibles au circuit. La condensation de l'hydrogène par le palladium est donc pour moi un phénomène *méta-électrolytique* ([2]).

([1]) Comme si le gaz formait, à la surface des pores, des couches de moins en moins denses.

([2]) Aux résultats de l'électrolyse des bases alcalines dans un voltamètre à électrodes en platine (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, séance du 25 septembre 1871) et de l'électrolyse de l'acide sulfurique dans un voltamètre à électrode négative en palladium (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, séances des 7 et 28 juin 1869), j'en ai ajouté de nouveaux qui m'ont été fournis par l'électrolyse des oxydes de potassium, de sodium et d'ammonium, dans un voltamètre à électrodes de platine et de palladium (ce dernier métal constituant l'électrode négative).

Dans ces conditions l'électrolyse s'effectue comme dans un voltamètre à électrodes de platine seul, avec cette différence, toutefois, que l'hydrogène forme un alliage avec le palladium, ainsi que cela a lieu également lorsqu'on électrolyse l'acide sulfurique dans un voltamètre à électrode négative en palladium.

L'expérience, suivant mon appréciation, diffère en ce que l'hydrogène fixé par le palladium ne provient pas directement de l'électrolyse de la base alcaline, mais bien de l'eau décomposée par le métal alcalin mis en liberté. Cette condition résulte de mes expériences sur l'électrolyse des bases alcalines, opérée dans un voltamètre à électrodes de platine et de mercure (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, séance du 30 octobre 1871). En un mot, l'électrolyse des bases alcalines, dans les conditions que je viens de signaler, participe des deux ordres d'électrolyse

En présence de ces résultats, j'avais signalé l'intérêt que devait offrir l'étude de l'absorption de l'hydrogène par le noir de platine; cette recherche figure dans le présent Mémoire.

Le calorimètre à mercure, dont j'ai fait usage pour d'autres expériences, s'est prêté très-facilement à ce genre de recherches, moyennant quelques dispositions très-simples qui permettaient de déduire les poids des gaz, soit condensés par les corps solides, soit volatilisés, en partant primitivement de l'état liquide ou solide. Dans le premier cas, on pouvait les déduire de l'augmentation de poids du corps poreux; dans le second cas, de la mesure des volumes gazeux.

La première Partie de ce travail, insérée par extrait aux *Comptes rendus*, en 1854, ainsi que je l'ai dit plus haut, et dont je publie aujourd'hui les détails, ne faisait mention que du charbon de bois comme absorbant des gaz. J'employais des charbons provenant de différentes essences de bois : bourdaine, peuplier, chêne, buis, gaïac, ébène. Les gaz employés ont été les suivants : acides carbonique, sulfureux, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, protoxyde d'azote, et enfin le gaz ammoniac.

La deuxième Partie, plus récente, de ces recherches comprend l'absorption de l'hydrogène par le palladium [1].

Dans la troisième Partie, très-récente, le corps employé comme absorbant des gaz a été le noir de platine [2].

---

que j'ai rappelés, soit par la manière dont se comportent les *électrolytes* et leurs éléments constituants mis en liberté, soit par les résultats thermiques obtenus. Je ferai remarquer d'ailleurs que, dans les conditions que je viens de signaler, l'ammonium, pas plus que le potassium et le sodium obtenus de la même manière, ne paraît s'allier au palladium.

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, séances des 7 et 28 juin 1869.

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, séance du 22 septembre 1873.

Je décrirai d'abord, avec détails, l'appareil employé dans mes dernières recherches thermiques sur la condensation de l'hydrogène par le noir de platine.

Je signalerai ensuite les modifications qu'il faut apporter à cet appareil et à la conduite de l'opération dans l'étude thermique de la condensation des gaz par le charbon de bois.

La description de l'appareil employé pour la détermination de la chaleur de volatilisation des gaz liquéfiés ou solidifiés, et la marche à suivre dans cette détermination, viendront immédiatement après.

I. — Condensation de l'hydrogène par le noir de platine.

1° *Description de l'appareil.* — L'hydrogène provient de l'attaque de l'acide sulfurique par le zinc pur grenaillé et mélangé à des copeaux de platine. La réaction est produite dans un flacon B à trois tubulures (*fig.* 1, p. 216). L'une de ces tubulures reçoit le tube à entonnoir *a* [1], qui permet d'introduire l'acide sulfurique. La deuxième tubulure *b* reçoit le tube abducteur qui conduit le gaz aux appareils qui suivent. Enfin la troisième tubulure *c* reçoit un second tube abducteur qui plonge jusqu'au fond d'une éprouvette remplie d'eau et qui fait fonction de soupape de sûreté, lorsque le robinet *r* est fermé.

A la suite du flacon à hydrogène, est un flacon laveur C, à acide sulfurique, qui permet d'apprécier la rapidité du dégagement.

L'éprouvette à dessiccation D, qui vient après, commu-

---

[1] Dans cet entonnoir est placé un entonnoir plus petit, dont le bec effilé touche les parois du grand entonnoir, de sorte que l'acide sulfurique, coulant lentement le long des parois, ne peut pas entraîner d'air avec lui et, par conséquent, pas d'oxygène.

Fig. 1.



A éprouvette permettant à l'hydrogène de se dégager lorsqu'on ferme le robinet *r* du gazomètre.

B flacon générateur d'hydrogène.

C flacon contenant SO^4H.

D éprouvette à pied contenant des matières desséchantes.

G gazomètre gradué.

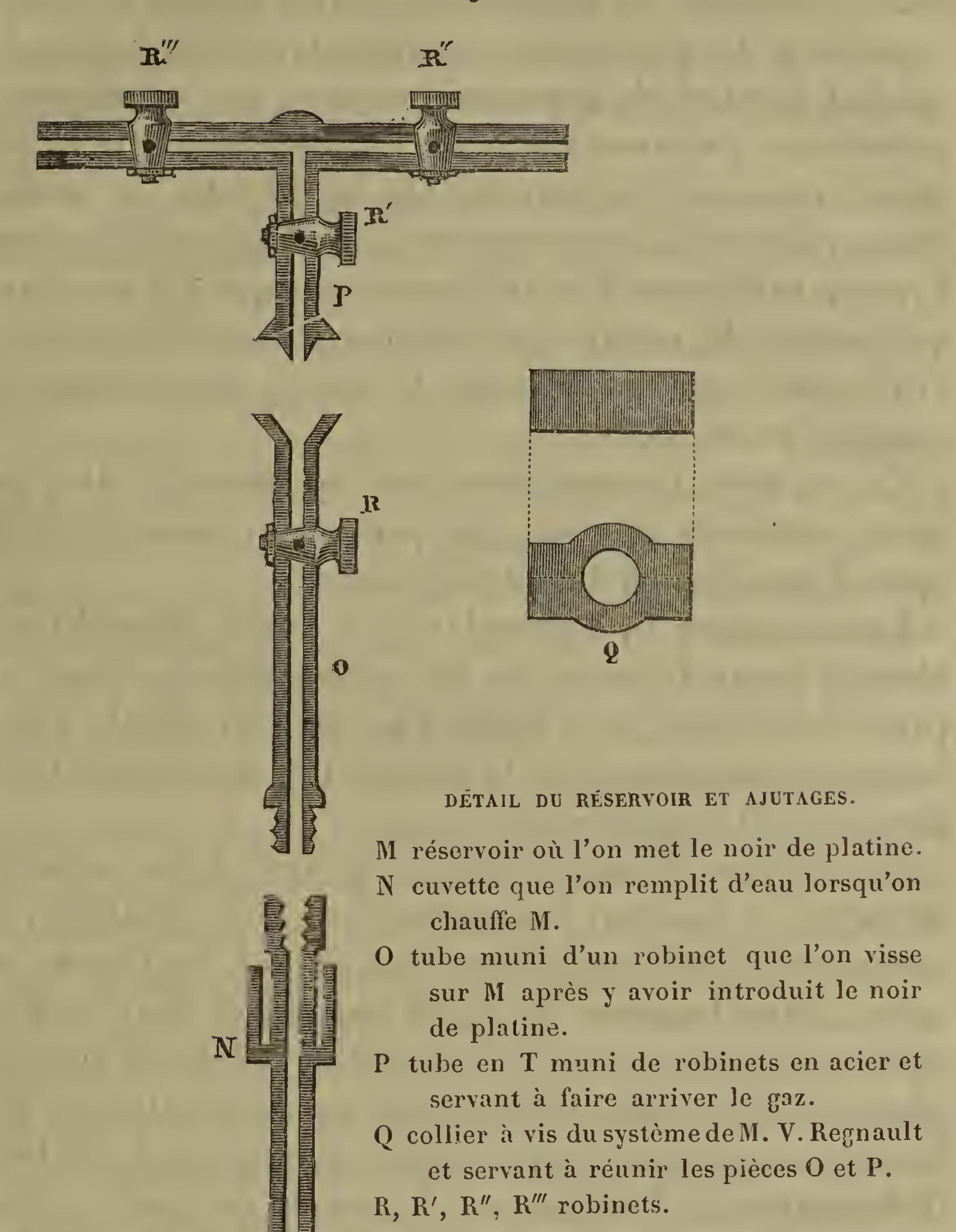
F tube manométrique.

M appareil en acier contenant le noir de platine.

r, *r'* robinets.

P tube en T muni de robinets en acier.

Fig. 2.



DÉTAIL DU RÉSERVOIR ET AJUTAGES.

M réservoir où l'on met le noir de platine.
N cuvette que l'on remplit d'eau lorsqu'on chauffe M.
O tube muni d'un robinet que l'on visse sur M après y avoir introduit le noir de platine.
P tube en T muni de robinets en acier et servant à faire arriver le gaz.
Q collier à vis du système de M. V. Regnault et servant à réunir les pièces O et P.
R, R', R'', R''' robinets.

Nota. — Toutes les pièces de la *fig.* 2 sont en acier.

nique, à l'aide d'un tube suffisamment long, en caoutchouc vulcanisé, et portant un robinet r, avec la partie supérieure d'un long tube en verre G, étroit et gradué, qui fait fonction de gazomètre et peut, par conséquent, s'élever ou s'abaisser dans une longue éprouvette E, en verre, contenant du mercure. Un second tube, en caoutchouc vulcanisé, met en communication le gazomètre avec la partie supérieure d'un tube manométrique F à mercure, qui permet de mesurer la pression à laquelle se trouve l'hydrogène non condensé par le noir de platine dans le récipient en acier M.

Ce récipient communique avec une série de tubes en acier, munis de robinets, qui permettent de faire le vide après l'introduction du noir de platine.

Le manomètre F, à tubes latéraux soudés, porte un robinet r' avant l'arrivée du gaz et communique, par sa partie supérieure, et à l'aide d'un tube en plomb, d'une longueur suffisante, avec le récipient M dans lequel l'hydrogène doit se condenser.

Le récipient en acier M (*fig.* 2, p. 217) d'une capacité de $82^{cc},3$, et recevant 100 grammes de noir de platine, se termine à sa partie supérieure par un col, également en acier, d'une longueur de $0^{m},08$ environ et dont le diamètre est suffisant pour l'introduction facile du noir de platine. Ce récipient plonge dans un des moufles du calorimètre à mercure, lorsqu'on veut déterminer la chaleur d'absorption de l'hydrogène. Le col du récipient porte à sa partie supérieure, qui ne plonge pas dans le mercure du moufle du calorimètre, une petite coupe extérieure N, dont l'espace annulaire reçoit de l'eau. Celle-ci, que l'on a soin de renouveler, refroidit le col du récipient, et la température des pièces que nous allons décrire ne peut pas s'élever sensiblement.

Le col du récipient porte un pas de vis dans lequel se visse l'extrémité inférieure taraudée d'un tube O, de $0^{m},08$

de long environ, portant un robinet R capable de garder le vide. L'extrémité supérieure de ce tube est réunie, à l'aide d'un collier métallique du système de M. V. Regnault, à un tube d'acier P, en T, et muni des robinets en acier R', R'', R'''.

La capacité du tube manométrique F, à partir du niveau du mercure dans la cuvette, pour les diverses pressions, et celle du tube en plomb *p* (*fig.* 1, p. 216) qui le relie au tube P, ont été déterminées avec le même soin qu'on a apporté à déterminer la capacité du récipient.

2° *Marche suivie pour les expériences.* — L'appareil étant complétement rempli d'hydrogène pur et sec (à partir de l'éprouvette D jusqu'à l'extrémité du tube en plomb *p*, qui sera mis plus tard en communication avec l'extrémité de la branche du tube P, portant le robinet R''), on remplit le gazomètre d'hydrogène, puis on laisse le gaz se dégager librement au dehors.

Par l'une de ses extrémités, le robinet R'' étant ouvert, tandis que le robinet R''' de l'extrémité opposée est fermé, on met alors la branche horizontale du tube P en communication avec une machine pneumatique à mercure; puis on ouvre le robinet R' ainsi que le robinet R, et l'on fait le vide dans le récipient M, que l'on chauffe à une température à laquelle l'oxygène, que le noir de platine a pu condenser, peut être complétement chassé. Cette température est notée avec une approximation suffisante d'après la couleur que prend l'acier. Après avoir chauffé pendant un temps suffisant, on ferme tous les robinets, on laisse refroidir, on plonge ensuite le récipient dans le mercure du moufle du calorimètre, puis on le relie au reste de l'appareil, et l'on ouvre les robinets R'' et R''' (*fig.* 2, p. 217), pour que l'hydrogène puisse circuler librement dans la branche horizontale du tube en T.

Les choses étant ainsi disposées et l'étude de la loi de l'échauffement ayant été faite, on ferme le robinet d'entrée *r*

du gazomètre (*fig.* 1, p. 216) ainsi que le robinet R‴ (*fig.* 2, p. 217); puis, ouvrant les robinets R′ et R, on laisse, dans des opérations qui se succèdent sans interruption et jusqu'à saturation, pénétrer lentement dans le récipient à noir de platine des quantités variables d'hydrogène, en ayant soin de noter chaque fois la température du calorimètre, la température extérieure et la pression atmosphérique.

Lorsque l'opération thermique est terminée, on note également la hauteur du mercure soulevé dans le tube manométrique ([1]). Il importe, en effet, de connaître exactement, d'une part, la différence de tension du gaz, au fur et à mesure qu'il s'accumule sur le platine dans les opérations qui se succèdent jusqu'à refus d'absorption, et, d'autre part, le volume, ramené à zéro et à 760 millimètres de pression, de l'hydrogène qui, après avoir été mesuré, ne s'est pas fixé sur le platine ([2]).

II. — Condensation des gaz par le charbon de bois.

a. Jusqu'à refus d'absorption.

1° *Description de l'appareil.* — L'appareil que nous venons de décrire est modifié de la manière suivante :

Le flacon B est remplacé par l'appareil générateur de chacun des gaz mis en expérience. Ces gaz, après avoir traversé comme précédemment un flacon laveur renfermant un liquide approprié, sont purifiés et desséchés par les moyens connus et arrivent au gazomètre, d'où ils se ren-

---

([1]) Pour interrompre la communication du gazomètre avec le tube manométrique et le récipient qui a reçu une quantité suffisante d'hydrogène, il suffit de fermer le robinet r' d'arrivée du gaz dans le tube manométrique qui reste ainsi, seul, en communication avec le récipient.

([2]) En raison de la faible densité de l'hydrogène, il est préférable de déduire l'hydrogène, condensé sur le platine, de mesures par les volumes au lieu de pesées.

dent directement (le tube manométrique étant supprimé) au récipient, en traversant le long tube de caoutchouc qui le fait communiquer avec le gazomètre. Ce récipient (*fig.* 4, p. 224), qui contient un poids déterminé de charbon de bois et dont la capacité a été très-exactement déterminée, est en verre et se termine, à sa partie supérieure, par un col long de $0^m,08$ environ et dont le diamètre est suffisant pour l'introduction facile du charbon. Le col du récipient est fermé à son extrémité supérieure à l'aide d'un bouchon de liége percé à son centre, et qui laisse passer le tuyau d'un robinet de cuivre capable de garder le vide. L'extrémité supérieure du col, le bouchon de liége et le tuyau du robinet, qui traverse ce bouchon, sont intimement reliés entre eux par un mastic approprié.

2° *Marche à suivre pour les expériences.* — Le récipient, dans lequel on fait le vide, est chauffé pendant un temps suffisant et à une température capable de chasser le gaz que le charbon a pu condenser [1]. Après son complet refroidissement, on le pèse, puis on le plonge en entier dans le mercure que contient l'un des moufles du calorimètre, et on le relie au gazomètre à l'aide du tube de caoutchouc qui en part, et dans l'extrémité libre duquel on engage le tuyau supérieur du robinet dont le tuyau inférieur traverse le bouchon qui ferme le col du récipient.

Les choses étant ainsi disposées, et l'étude de la loi de l'échauffement ayant été faite, on ouvre le robinet du récipient, et on laisse pénétrer le gaz jusqu'à refus d'absorption.

L'opération thermique étant terminée, on note la température du calorimètre et la pression atmosphérique. On en-

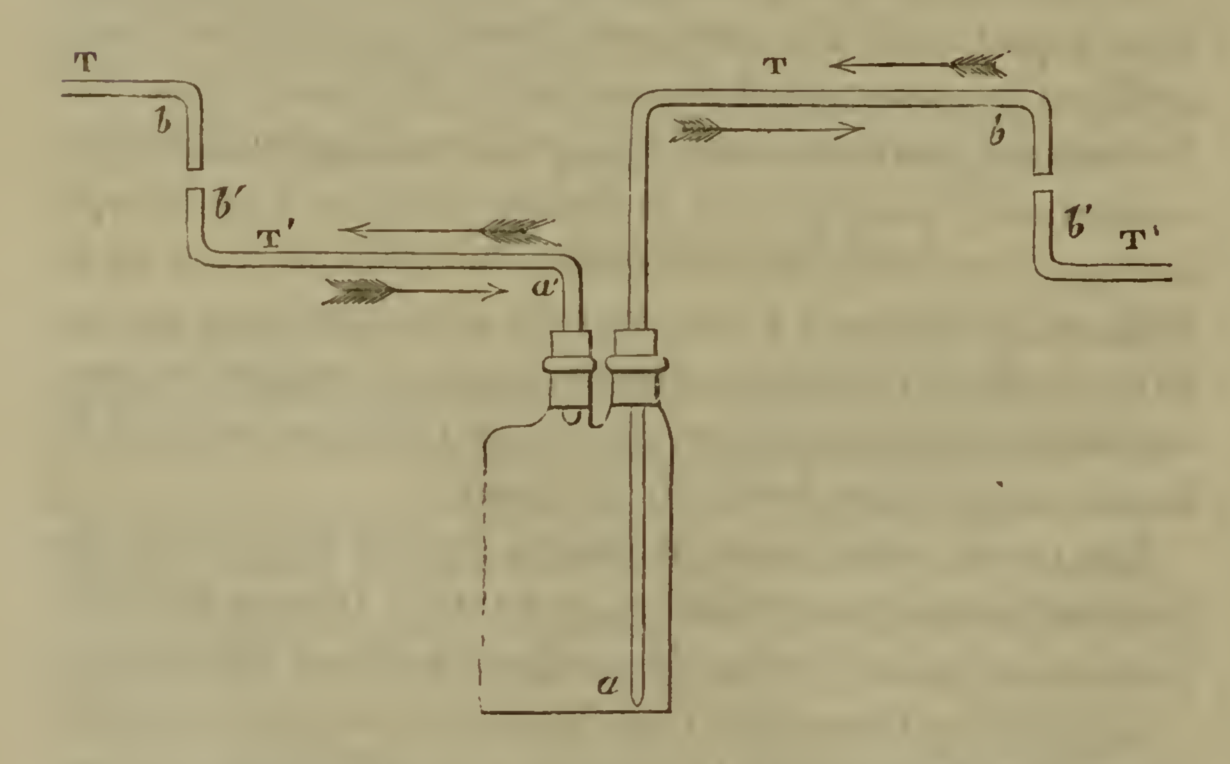
---

(1) Lorsque le même tube sert plusieurs fois, il est bien entendu qu'il conserve le dernier gaz condensé jusqu'au moment où on le chauffe, pendant qu'on fait le vide dans son intérieur, pour servir à une nouvelle expérience.

lève alors le récipient dont l'augmentation de poids, soustraction faite du poids du gaz qu'il renferme et qui n'a pas été condensé, fait connaître le poids du gaz fixé par le charbon.

3° *La condensation des gaz bromhydrique et iodhydrique nécessite certaines dispositions que je vais faire connaître.* — Ces gaz, le gaz iodhydrique surtout, ne peuvent pas être recueillis sur le mercure qui réagit sur eux plus ou moins rapidement; ils sont, en outre, plus ou moins facilement décomposés par un grand nombre de corps. C'est pour cela que ces gaz, préparés en faisant réagir le brome ou l'iode sur le phosphore rouge en présence de l'eau, puis desséchés dans des tubes en U à acide phosphorique anhydre, ont été recueillis

Fig. 3.



dans des flacons de 1 litre en verre et à deux tubulures, parfaitement secs et disposés en appareils de Wolff. La tubulure latérale de chaque flacon (*fig.* 3) reçoit un bouchon de liége recouvert d'une mince couche protectrice de paraffine. Ce bouchon laisse passer le tube d'arrivée T des gaz dont

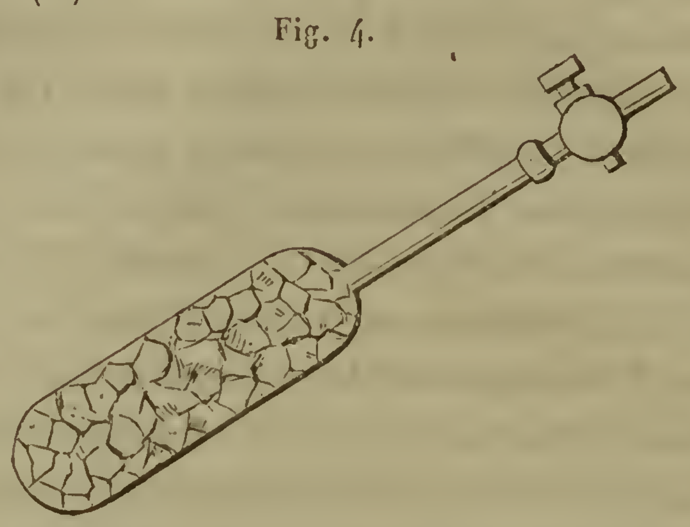
l'une des extrémités a plonge jusqu'au fond du flacon, tandis que l'extrémité opposée est reliée, à l'aide d'un tube de caoutchouc [1], au flacon qui le précède, ou bien au tube de dessiccation qui vient à la suite de l'appareil générateur du gaz. La tubulure centrale reçoit aussi un bouchon de liége, également paraffiné, qui laisse passer le tube de départ T' du gaz, dont l'extrémité b' est reliée à l'extrémité b du tube d'arrivée T des gaz dans le deuxième flacon. L'extrémité b' du dernier flacon est enfin reliée à un tube de dégagement dont l'extrémité effilée plonge dans le mercure qui occupe le fond d'un vase, et qui est recouvert d'une couche d'eau, de sorte que l'air peut se dégager librement au dehors sans entraîner avec lui la moindre trace de gaz acide, et qu'il est facile de constater que l'air a été complétement chassé de l'appareil.

Lorsque les flacons, qu'on a soin de refroidir avec de la glace, pendant l'arrivée du gaz acide, ne contiennent plus de trace d'air, on sépare le tube effilé dont nous venons de parler de l'extrémité b' du tube T' appartenant au dernier flacon. On ferme de suite ce tube en b' à l'aide d'un petit bouchon de liége paraffiné, préparé d'avance; puis, après avoir coupé aussi rapidement que possible à l'aide de ciseaux le tube en caoutchouc qui relie, en bb', le tube T de ce flacon au tube T' du flacon voisin, on ferme immédiatement le tube T en b, de la même manière que précédemment. Après avoir ainsi séparé chaque flacon, qu'on porte au fur et à mesure dans la pièce où se trouve le calorimètre, on procède à l'expérience calorimétrique qui ressemble aux précédentes, avec cette différence que ce n'est que quelques instants seulement avant d'ouvrir le robinet qui permet aux gaz de pénétrer dans le récipient où ils sont condensés par

(1) Il est bien entendu que les tubes de caoutchouc qui servent à relier les diverses pièces de l'appareil sont en caoutchouc non vulcanisé.

le charbon, qu'on engage l'extrémité *b* du tube T dans le tube de caoutchouc fixé d'avance à l'extrémité supérieure de ce robinet [1].

Fig. 4.



Tube à réservoir cylindrique en verre recevant le charbon. Il est muni d'un robinet de cuivre mastiqué qui permet de faire le vide.

b. Par fractions successives, jusqu'à saturation du charbon.

L'appareil est le même que celui dont on se sert dans la condensation des gaz en un seul temps et jusqu'à refus, avec cette différence qu'il faut y joindre le tube manométrique employé dans la condensation de l'hydrogène par le noir de platine. La manière d'opérer participe des deux manières

(1) Je ferai remarquer : 1° que le bouchon et le robinet du récipient sont recouverts d'une mince couche protectrice de paraffine, dans toutes les parties qui peuvent se trouver en contact avec le gaz mis en expérience; 2° que, lorsqu'on débouche l'extrémité du tube T pour l'engager dans le tube de caoutchouc fixé à l'extrémité supérieure du robinet du récipient, on n'a pas à craindre la rentrée de l'air dans le flacon qui renferme le gaz mis en expérience, puisqu'une certaine quantité de ce gaz est chassée au dehors par suite de l'augmentation de sa tension sous l'influence de la température plus élevée de la pièce où se trouve placé le calorimètre; 3° enfin que les gaz, lorsqu'ils pénètrent dans le récipient où ils sont condensés par le charbon de bois, suivent une marche inverse de celle qu'ils ont suivie pendant leur préparation; c'est ce qu'indiquent les flèches placées au-dessus et au-dessous des tubes dans lesquels circule le gaz (p. 222, *fig.* 3).

d'opérer que nous venons de faire connaître pour l'hydrogène fixé par le platine et pour les gaz fixés par le charbon de bois.

III. — Chaleurs de liquéfaction et de solidification des gaz.

Description de l'appareil. — Je me suis servi d'un calorimètre à deux moufles latéraux, parallèles et très-rapprochés l'un de l'autre.

Dans l'un des moufles, dont le mercure avait été complétement retiré, on introduisait le tube qui contenait le gaz liquéfié ou solidifié. Ce tube était maintenu par un bouchon qui s'engageait dans l'extrémité ouverte du moufle et ne devait toucher les parois en fer par aucun point, afin que le corps mis en expérience ne pût s'échauffer que par rayonnement.

Dans l'autre moufle, dont on n'avait pas retiré le mercure, on introduisait un serpentin en plomb d'un faible calibre, long de 1 mètre environ, et recouvert d'une couche très-mince d'un vernis élastique qui le protégeait suffisamment contre l'action du mercure. Ce serpentin était aussi maintenu par un bouchon qui s'engageait dans l'extrémité ouverte du moufle. L'une des extrémités du serpentin portait un bouchon qui fermait le tube contenant le gaz liquéfié ou solidifié sur lequel on opère, tandis qu'on mettait l'autre extrémité en communication avec un tube de verre dont l'extrémité recourbée plongeait dans une cuve à mercure; on pouvait ainsi recueillir les gaz et les mesurer. La portion très-courte du tube de plomb qui se rendait d'un moufle à l'autre était recouverte d'une couche de laine assez épaisse pour éviter l'échauffement du gaz pendant son passage, de l'éprouvette où il prend naissance, au serpentin où il s'échauffe et dont il sort à la température du calorimètre.

Marche suivie pour les expériences. — Après avoir étudié la loi de l'échauffement, le serpentin étant placé dans le moufle du calorimètre, on introduisait le tube qui contenait le liquide ou le solide mis en expérience, ce qui faisait immédiatement rétrograder le mercure dans le tube calorimétrique. Lorsque la marche du mercure était bien régulière, on visait le sommet du ménisque et, à l'instant même, on recueillait le gaz qui s'échappait par le tube de dégagement. Lorsqu'on voulait terminer l'opération, on visait une seconde fois le ménisque et, à l'instant même, on laissait perdre le gaz. Quelques instants après on commençait une seconde expérience que l'on conduisait de la même manière. On pouvait ainsi multiplier les opérations tant que la température du calorimètre ne devenait pas trop inférieure à la température extérieure.

Lorsque la dernière opération était terminée, on enlevait le tube placé dans le moufle du calorimètre, et, après deux ou trois minutes, on étudiait la loi de l'échauffement. La loi de l'échauffement avant et après étant connue, il était facile de calculer, pour chaque opération, le nombre servant à corriger la marche du mercure dans le tube calorimétrique. Il ne restait plus qu'à noter la température extérieure ainsi que la pression atmosphérique et à mesurer le gaz produit.

Après avoir décrit les appareils qui m'ont servi et indiqué la marche à suivre pour les expériences, il me reste à faire connaître les données expérimentales et les calculs afférents à une détermination calorimétrique prise dans chacun des trois ordres d'expériences que je viens de signaler.

I. — Condensation des gaz par fractions successives jusqu'à saturation du corps absorbant. — Condensation de l'hydrogène par le noir de platine. (Premier temps.)

1. *Tableau des données expérimentales, pour calculer le volume du gaz condensé.*

Température extérieure avant et après l'expérience..	$25^{\circ},50$
Température du calorimètre à la fin de l'opération..	$25^{\circ},40$
Pression barométrique........................	$764^{mm},80$
Hauteur du mercure dans le tube manométrique....	$613^{mm},00$
Pression que supporte le gaz renfermé dans le récipient en acier contenant le noir de platine, dans le tube en plomb qui joint le récipient au tube manométrique et dans ce tube lui-même, à la fin de l'opération..............................	$151^{mm},80$
Capacité du récipient.........................	$82^{cc},30$
Poids du noir de platine........................	$100^{gr},09$
Volume occupé par le noir de platine............	$4^{cc},65$
Capacité du récipient non occupé par le noir de platine....................................	$77^{cc},65$
Capacité du tube de plomb et du tube manométrique.	$80^{cc},00$
Capacité du récipient non occupé par le noir de platine, du tube de plomb et du tube manométrique.	$157^{cc},65$
Capacité d'une division du tube manométrique......	$0^{cc},318$
Capacité des 61,3 divisions du tube manométrique occupé par le mercure..........................	$19^{cc},50$
Volume du gaz contenu dans le gazomètre, le tube manométrique et le tube de plomb, à la température de $25^{\circ},5$ et à la pression de $764^{mm},8$; *avant l'opération*..............................	$440^{cc},40$
Volume du gaz restant et renfermé dans le récipient, le tube de plomb et le tube manométrique, à la température de $25^{\circ},5$ à l'extérieur, et de $25^{\circ},4$ à l'intérieur du calorimètre, et à la pression de $151^{mm},8$; *après l'opération*..............................	$138^{cc},15$

Calculs. — Avant l'expérience, le volume du gaz mis en expérience était donc de $440^{cc},4$ à $25^{o},5$ et $764^{mm},8$, ou de $405^{cc},3$ à zéro et 760 millimètres.

A la fin de l'opération, le volume de ce gaz n'était plus que de $138^{cc},15$ à $20^{o},5$ hors du calorimètre, et $25^{o},4$ dans le calorimètre, et à $151^{mm},8$ de pression, ou de $25^{cc},2$ à zéro et 760 millimètres.

En soustrayant du premier nombre $405^{cc},3$ le second nombre $25^{cc},2$, on obtient le nombre $380^{cc},1$ qui représente le volume de gaz absorbé à la température de zéro et sous la pression de 760 millimètres, ce qui donne, en poids, $0^{gr},03394$ d'hydrogène condensé sur le noir de platine.

2. *Tableau des données expérimentales pour calculer la quantité de chaleur accusée par le calorimètre.*

Durée de l'expérience : 50 minutes.

DURÉE, en minutes.	MARCHE du MERCURE, en millimètres.	DIFFÉRENCES, exprimées en millimètres.	OBSERVATIONS.
15.......	35,20	"	
20......	36,80	1,60	
25......	38,35	1,55	
0.......	39,90	1,55	
5.......	41,40	1,50	$1^{mm},50$, correction avant.
10.......	42,90	1,50	
0.	179,75	136,85	
5.......	180,80	1,05	
10.......	181,60	0,80	
15.......	182,00	0,40	
20..... .	182,50	0,50	
25.......	182,65	0,15	
0.......	182,65	0,00	
5	182,65	0,00	$0^{mm},00$, correction après.
10.......	182,70	0,05	

Calculs. — La marche du mercure dans le tube calorimétrique a donc été, par cinq minutes :

	mm
Avant l'expérience....	1,50
Après l'expérience....	0,00

d'où la marche moyenne du mercure, pendant l'expérience, a été de $0^{mm},75$ en cinq minutes, et, comme la durée de l'expérience a été de cinquante minutes, le mercure a marché pendant cette expérience, de $7^{mm},50$, sous l'influence, seule, de l'action exercée par la température extérieure qui était supérieure à celle du calorimètre; ces $7^{mm},50$ sont donc à retrancher de la marche totale du mercure :

		mm
Marche totale....		182,65
	—	42,90
	=	139,75

d'où la marche du mercure, sous l'influence seule de la condensation de l'hydrogène par le noir de platine, a été de :

	mm
	139,75
—	7,50
=	132,25

Cette quantité divisée par $0^{mm},1686$, qui exprime la valeur d'une calorie, donne

	cal
Pour $0^{gr},03394$ d'hydrogène....	784,3
Pour 1 équivalent d'hydrogène..	23109,0

II. — Condensation des gaz jusqu'à saturation du corps absorbant. — Condensation de l'acide carbonique par le charbon de buis. (Un seul temps.)

1. *Tableau des données expérimentales, pour calculer le poids du gaz condensé.*

Température du calorimètre....................	10°,00
Pression barométrique........................	763^{mm},00
Capacité du récipient......................	58^{cc},70
Poids du charbon...........................	8^{gr},35
Volume occupé par le charbon..................	5^{cc},32
Capacité du récipient non occupé par le charbon..	53^{cc},38
Augmentation de poids du récipient..............	0^{gr},999
Volume du gaz non condensé, à la température de zéro et à la pression de 760 millimètres..........	51^{cc},68
Poids du gaz non condensé.....................	0^{gr},102
La quantité d'acide carbonique, condensé par le charbon, a donc été de 0^{gr},999 — 0^{gr},102...........	0^{gr},897

2. *Tableau des données expérimentales pour calculer la quantité de chaleur accusée par le calorimètre.*

Durée de l'expérience : 25 minutes.

DURÉE, en minutes.	MARCHE du MERCURE, en millimètres.	DIFFÉRENCES, exprimées en millimètres.	OBSERVATIONS.
25.......	51,85	"	
0.......	53,45	1,60	
5.......	54,90	1,45	
10.......	56,30	1,40	1^{mm},40, correction
15.......	57,70	1,40	avant.
20.......	78,35	20,65	
25.......	81,85	3,50	
0.......	83,25	1,40	
5.......	84,65	1,40	
10.......	85,95	1,30	
15.......	86,25	1,30	1^{mm},30, correction
20.......	87,60	1,35	après.

Calculs. — Ils sont les mêmes que précédemment.

La marche moyenne du mercure a été de $1^{mm},35$, par cinq minutes et, par conséquent, de $6^{mm},75$ en vingt-cinq minutes, sous l'influence exercée par la température extérieure.

Ces $6^{mm},75$, retranchés de $28^{mm},25$, qui expriment la marche totale du mercure pendant l'expérience, donnent $21^{mm},50$ de marche du mercure, sous l'influence seule de la condensation de l'acide carbonique sur le charbon qui en est saturé.

Cette quantité, divisée par $0^{mm},154$, qui exprime la valeur de la calorie, donne

	cal
Pour $0^{gr},897$ d'acide carbonique......	142,1
Pour 1 équivalent d'acide carbonique..	3485,0

III. — VAPORISATION DES GAZ LIQUÉFIÉS OU SOLIDIFIÉS. — CHALEUR DE VAPORISATION DU PROTOXYDE D'AZOTE LIQUÉFIÉ.

Tableau des données expérimentales pour calculer le poids du protoxyde d'azote vaporisé et la quantité de chaleur accusée par le calorimètre.

Ce tableau comprend cinq opérations qui se sont succédé à des intervalles de deux ou quatre minutes au plus et qui constituent une série. V exprime le volume des gaz recueillis et mesurés à la température de 6°,6 et à la pression de $762^{mm},5$; V′ exprime le volume des gaz à zéro et 760 millimètres. La température du calorimètre a été de 6°,5 à 6°,1, de la première opération jusqu'à la fin de la cinquième.

Le protoxyde d'azote liquide bout à — 88 degrés; un litre de ce gaz pèse $1^{gr},976$ à zéro et 760 millimètres, et sa chaleur spécifique est de 0,2238.

	Durée, en minutes.	Marche du mercure, en millimètres	Différences, exprimées en millimètres	Différences pour 1 minute.	Marche du mercure, corrigée.	Calories pour 1000cc, à 0° et 760mm ou pour 1gr,976.
	18	286,3	"	"	$0^{mm},57$, correction avant.	
	21	287,7	1,4	0,47		
	24	289,2	1,5	0,50		
	27	290,9	1,7	0,57		
	30	292,6	1,7	0,57		
	On met immédiatement en place le récipient.			Volume du gaz, en centimètres cub.	mm	
I	33 — 40	267,1	— 27,0	V = 780	27,0	246,2
	36 — 00	240,1		V′ = 764	1,6	
					28,6	
II	39 — 00	185,4	— 26,1	V = 766	26,1	241,8
	41 — 00	159,3		V′ = 751	1,5	
					27,6	
III	43 — 00	122,0	— 22,9	V = 687	22,9	240,5
	45 — 00	99,1		V′ = 673	1,7	
					24,6	
IV	49 — 00	130,5(1)	— 19,1	V = 585	19,1	242,0
	51 — 00	111,4		V′ = 573	1,9	
					21,0	
V	55 — 30	134,6(1)	— 29,6	V = 990	29,6	239,1
	60 — 30	105,0		V′ = 970	5,5	
					35,1	
	On enlève le récipient à 67′30″.			Différences pour 1 minute.	Moyenne	241,9 (2)
	70	118,1	"	"	$1^{mm},933$, correction après (3).	
	73	124,0	5,9	1,967		
	79	135,6	11,6	1,933		
	86	148,9	13,3	1,900		

OBSERVATIONS.

(1) Immédiatement après la troisième et la quatrième opération, on a fait avancer la colonne de mercure dans le tube calorimétrique, à l'aide du piston plongeur, afin que la lecture fût toujours possible.

(2) Ce nombre divisé par 1,976 (poids de 1 litre de protoxyde d'azote à zéro et 760 millimètres) donne $122^{cal},4$ absorbées dans la vaporisation de 1 gramme de protoxyde d'azote liquide. En retranchant de ce nombre les $21^{cal},1$ absorbées par 1 gramme de protoxyde d'azote gazeux pour passer de — 88 degrés à 6°,3 de température, on obtient $101^{cal},3$ qui multipliées par 22 (équivalent du corps mis en expérience) donnent 2229 calories absorbées par un équivalent de protoxyde d'azote passant de l'état liquide à l'état gazeux.

(3) Si de ce nombre on soustrait le nombre $0^{mm},57$ qui exprime la correction pour l'échauffement avant la mise en place du récipient, on obtient le nombre $1^{mm},463$. Ce nombre divisé par 68 — 30 = 38, nombre de minutes écoulées pendant que le récipient occupait le moufle du calorimètre, donne $0^{mm},0359$ d'augmentation de marche du mercure dans le tube calorimétrique sous l'influence seule de la température extérieure, par chaque minute écoulée : ce qui permet de corriger facilement la marche totale du mercure pour chaque opération.

Après avoir décrit les appareils qui m'ont servi, indiqué la marche suivie pour les expériences et fait connaître les données expérimentales et les calculs afférents à une détermination calorimétrique prise dans chacun des trois ordres d'expériences que je viens de signaler, il me reste à faire connaître les résultats obtenus dans ces trois ordres d'expériences et la manière dont j'ai cru pouvoir les interpréter.

Les tableaux suivants comprennent les résultats des expériences dans lesquelles les gaz ont été condensés par le charbon de bois, jusqu'à saturation, dans des opérations qui ont été faites dans un seul temps ou dans des temps successifs.

Tableau I.

ACIDE CARBONIQUE. — ÉQUIVALENT = 22

CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS du charbon.	POIDS du gaz condensé.	CALORIES pour 1 équivalent	1 gramme de charbon a condensé
	°	mm	gr	gr		cc
Fusain neuf : 2 jours après la calcination du bois.....	5,0	753	3,563	0,462	3476	64,0
» » lavé à l'acide chlorhydrique et calciné...	5,3	753	3,561	0,469	3496	65,9
» » 5 jours après la calcination du bois....	13,0	760	3,570	0,416	3443	58,9
» précédent : immédiatement après.	13,2	760	3,570	0,427	3502	60,2
» neuf : 8 jours après la calcination du bois....	13,5	760	8,040	0,940	3432	59,3
» précédent : immédiatement après..................	13,1	760	8,040	0,942	3397	59,4
Peuplier ayant déjà absorbé AzO.........................	10,0	763	4,280	0,527	3406	62,2
Chêne neuf : 1 jour après la calcination du bois.	13,0	761	11,140	1,122	3476	50,8
» précédent : immédiatement après.............. .. .	13,3	761	11,140	1,114	3520	50,8
Buis neuf : 1 jour après la calcination du bois............	10,1	763	8,350	0,897	3485	60,3
Gaïac »	10,4	762	12,290	1,164	3456	47,8
Ébène » ......:	10,5	763	14,950	1,157	3502	38,4
Buis neuf : 23 jours après la calcin. du bois, 1er *temps*.	15,1	766	9,310	0,527	3703	28,6
» » » 2e *temps*..	15,2	766	9,310	0,414	3304	22,4
» » » *Les 2 temps réunis*..	15,4	766	9,310	0,941	3529	51,1
» précédent : immédiatement après, 1er *temps*.....	15,6	766	9,310	0,320	3714	17,3
» » » 2e *temps*	15,4	766	9,310	0,614	3379	33,3
» » » *Les 2 temps réunis*..	15,1	766	9,310	0,934	3494	50,6
» précédent : le lendemain, 1er *temps*...........	15,2	764	9,310	0,259	3912	14,0
» » » 2e *temps*....................	15,4	764	9,310	0,659	3478	35,8
» » » *Les 2 temps réunis*...........	15,3	764	9,310	0,918	3601	49,8

Tableau II.

PROTOXYDE D'AZOTE. — ÉQUIVALENT = 22.

CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS du charbon.	POIDS du gaz condensé.	CALORIES pour 1 équivalent	1 gramme de charbon a condense
Fusain ayant déjà absorbé CO^2.	8,0°	769 mm	3,563 gr	0,427 gr	3804	60,6 cc
» précédent : immédiatement après	8,2	769	3,563	0,423	3852	60,3
» ayant déjà absorbé CO^2	13,0	760	3,570	0,443	3696	62,5
Peuplier neuf, lavé à l'acide chlorh. et calc. : 1 jour après	10,5	760	5,240	0,509	3839	51,9
» précédent : immédiatement après	10,4	760	5,240	0,541	3826	52,2
» neuf : 2 jours après la calcination du bois	10,3	760	4,280	0,562	3560	66,3
» précédent : immédiatement après	10,1	760	4,280	0,561	3612	66,2
Chêne ayant déjà absorbé CO^2	13,1	760	11,140	1,119	3762	50,7
Buis »	10,0	763	8,350	0,873	3714	52,8
» neuf : 4 jours après la calcination du bois	9,9	760	9,730	1,106	3637	56,3
Gaïac ayant déjà absorbé CO^2	10,1	763	12,290	1,119	3659	45,9
Ébène »	10,2	763	14,950	1,106	3641	37,3

Tableau III.

ACIDE SULFUREUX. — ÉQUIVALENT = 32.						
CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS du charbon.	POIDS du gaz condensé.	CALORIES pour 1 équivalent	1 gramme de charbon a condensé
Fusain ayant déjà absorbé CO^2 : 12 jours après......	5°,3	748mm	3gr,563	1gr,077	5471	105cc,1
» précédent : immédiatement après	5,1	748	3,563	1,175	5338	107,4
» ayant déjà absorbé CO^2 et AzO : 13 jours après.......	5,2	749	3,570	1,013	5235	98,5
Peuplier » 15 jours après..	12,1	769	4,280	1,305	5046	105,0
Chêne » »	12,9	760	11,140	2,626	5197	91,2
Buis » »	12,0	769	8,350	2,088	5315	85,1
Gaïac » »	12,2	769	12,290	2,640	5248	74,6
Ébène » »	12,4	767	14,950	3,157	5267	73,3

Tableau IV.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — ÉQUIVALENT = 36,5.

CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS du charbon.	POIDS du gaz condensé.	CALORIES pour 1 équivalent	1 gramme de charbon a condensé
	°	mm	gr	gr		cc
FUSAIN ayant déjà absorbé CO^2 et AzO	5,3	755	3,563	0,717	10187	124,3
» » SO^2	5,1	756	3,802	0,764	10027	124,1
» » CO^2, AzO et SO^2	14,5	764	3,570	0,624	8986	107,8
» » CO^2	12,0	7	8,040	1,461	9293	112,1
» » CO^2, AzO, SO^2 et ClH	12,3	760	3,570	0,592	9205	102,3
» neuf et ancien	12,1	760	3,573	0,610	9209	105,1
PEUPLIER ayant déjà absorbé CO^2, AzO et SO^2 : 1 jour après.	14,0	769	4,280	0,696	9335	100,4
» neuf : 8 jours après la calcination du bois	14,3	767	4,220	0,611	10198	89,4
CHÊNE ayant déjà absorbé CO^2, AzO et SO^2	14,6	763	11,140	1,757	10209	97,3
» » CO^2, AzO, SO^2 et ClH.	12,0	760	11,140	1,607	9818	89,0
» neuf et ancien	12,3	760	8,950	1,369	9913	94,1
BUIS neuf : 18 jours après la calcination du bois	14,3	769	9,610	1,468	10019	94,3
» ayant déjà absorbé CO^2, AzO et SO^2 : 1 jour après	14,0	769	8,350	1,197	9892	88,3
GAÏAC » : »	13,8	767	12,290	1,456	9592	73,1
ÉBÈNE » : »	13,7	768	14,950	1,124	10213	46,4

Tableau V.

ACIDE BROMHYDRIQUE. — ÉQUIVALENT = 81.						
CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS du charbon.	POIDS du gaz condensé.	CALORIES pour 1 équivalent	1 gramme de charbon a condensé
Buis neuf : 9 jours après la calcination du bois	23°,8	764mm	10gr,850	1gr,318	15164	30cc,3
» »	24,8	764	11,700	1,081	15821	25,0

Tableau VI.

ACIDE IODHYDRIQUE. — ÉQUIVALENT = 128.						
CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS du charbon.	POIDS du gaz condensé.	CALORIES pour 1 équivalent	1 gramme de charbon a condensé
	o	mm	gr	gr		cc
Buis neuf : 19 jours après la calcination du bois...........	24.2	762	12	1,705	21017	25
» »	24,4	762	12	2,061	23054	30

Tableau VII.

AMMONIAQUE. — ÉQUIVALENT = 17.

CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS du charbon.	POIDS du gaz condensé.	CALORIES pour 1 équivalent	1 gramme de charbon a condensé
	o	mm	gr	gr		cc
Fusain neuf : 7 jours après la calcination du bois..........	9,5	769	7,800	0,279	7011	46,2
» précédent : immédiatement après..................	9,7	769	7,800	0,229	5953	37,9
» » »	9,4	769	7,800	0,203	5338	33,6
» » »	9,3	769	7,800	0,188	4930	31,2
» » 2 jours après..	11,8	765	7,800	0,379	7621	62,7
» » immédiatement après	12,1	763	7,800	0,296	6910	49,0
» » »	12,3	763	7,800	0,259	6688	42,9
» » »	12,6	764	7,800	0,239	6263	39,5
» » »	12,3	764	7,800	0,235	6276	38,9
» » »	12,0	763	7,800	0,220	6246	36,5
» » 2 jours après......	12,8	759	7,800	0,436	7497	72,1
» » »	12,9	759	7,800	0,584	7925	96,6
» » »	14,5	764	7,800	0,731	7726	120,9
» » 3 jours après.........................	12,0	756	7,800	0,734	8089	121,4
» » 8 jours après.........................	10,1	762	7,800	0,268	7130	44,3
» » 3 jours après.....	10,0	765	7,800	0,341	7313	56,4
» » 131 jours après.................... .	20,2	744	7,800	0,215	6778	35,5
» » 46 jours après.........................	[illegible]	[illegible]	7,800	0,235	[illegible]	38,8

» » »	10,0	749	7,800	[illegible]	[illegible]	42,0
» » 2 j. après (resté vide de gaz pend. ces 2 j.).	16,9	748	7,800	0,405	7927	66,9
» » imméd. après (chauffé plus fortement)...	18,0	748	7,800	0,365	7434	60,2
» » 3 j. après (resté vide de gaz pend. ces 3 j.).	18,1	746	7,800	0,579	7845	62,6
Peuplier neuf : 2 jours après la calcination du bois........	12,0	760	4,140	0,418	7874	130,1
» précédent : 2 jours après........................	10,0	762	4,140	0,168	6460	52,3
» » »	10,0	766	4,140	0,286	7273	89,1
» » 3 jours après........................	10,0	765	4,140	0,150	6189	46,7
» » 170 jours après........................	18,5	748	4,140	0,248	7305	77,2
» » immédiatement après................	18,5	748	4,140	0,258	7252	80,4
» » 1 jour après........................	20,0	748	4,140	0,240	7470	74,8
» » 2 jours après........................	20,0	746	4,140	0,241	7497	75,1
» neuf : 4 jours après la calcination du bois..........	10,0	762	4,610	0,208	7473	58,2
» précédent : 2 jours après........................	10,0	766	4,610	0,326	7856	91,2
» » 3 jours après........................	10,0	765	4,610	0,153	5993	42,8
» neuf : immédiatement après la calcination du bois..	10,0	762	4,280	0,212	7648	63,9
» précédent : 1 jour après........................	9,0	766	4,280	0,364	7866	109,7
» » 2 jours après........................	10,0	765	4,280	0,142	6812	42,8
» neuf : 1 jour après la calcination du bois...........	9,0	766	4.330	0,386	8230	115,0
» précédent : 2 jours après........................	10,0	765	4,330	0,134	6802	39,9
Chêne neuf : 3 jours après la calcination du bois.........	13,0	760	10,190	0,372	8417	47,0
» précédent : immédiatement après................	13,1	760	10,190	0,346	7723	43,7
» » 2 jours après	13,8	762	10,190	0,746	8196	94,7
» » »	14,5	764	10,190	0,708	8500	89,6
» » 3 jours après........................	11,9	756	10,190	0,659	8332	83,3

Tableau VII (suite).

AMMONIAQUE. — ÉQUIVALENT = 17.

CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS du charbon.	POIDS du gaz condensé.	CALORIES pour 1 équivalent	1 gramme de charbon a condensé
» » 8 jours après	° 10,1	mm 762	gr 10,190	gr 0,276	7293	cc 34,8
» » 3 jours après	10,0	765	10,190	0,291	6822	36,8
» » 181 jours après	18,9	748	10,190	0,375	7545	47,4
» » 1 jour après	22,0	749	10,190	0,435	7789	55,1
» » 2 jours après	19,8	746	10,190	0,401	7963	50,8
Buis neuf : 3 jours après la calcination du bois	10,1	756	8,100	0,507	8585	80,8
» précédent : 8 jours après	8,0	762	8,100	0,205	7120	32,6
» » 3 jours après	10,1	765	8,100	0,225	6327	35,5
» » 131 jours après	19,8	744	8,100	0,219	7507	34,9
» » 46 jours après	17,0	750	8,100	0,291	7650	43,3
» » 2 jours après	17,0	748	8,100	0,211	7050	33,6
» » immédiatement après	17,1	748	8,100	0,208	6414	33,1
» » »	17,2	748	8,100	0,256	6893	40,7
» » 2 jours après	21,0	748	8,100	0,306	7668	48,7
» » »	19,0	746	8,100	0,320	8206	50,9
GAÏAC neuf : 3 jours après	10,0	756	10,120	0,540	8571	68,7
» précédent : 8 jours après	10,0	762	10,100	0,226	6285	28,0
» » 3 jours après	10,0	765	10,120	0,234	6501	29,8

» » 3 jours après	21,0	746	10,120	0,433	7970	55,2
» » immédiatement après	20,0	746	10,120	0,381	7934	48,6
ÉBÈNE neuf : 3 jours après la calcination du bois	12,0	756	11,270	0,371	8849	42,4
» précédent : 7 jours après	10,0	762	11,270	0,176	8578	20,1
» » 2 jours après	10,0	766	11,270	0,369	8486	42,2
» » »	10,0	765	11,270	0,174	7832	19,9
» » 183 jours après	19,0	746	11,270	0,243	8422	27,8
» » immédiatement après	21,0	746	11,270	0,423	8245	48,4
» » »	20,0	746	11,270	0,363	8405	41,5
» neuf : 10 jours après la calcination du bois	10,0	762	13,460	0,250	8366	23,9
» précédent : 2 jours après	10,0	766	13,460	0,580	8735	55,6
» » »	10,0	765	13,460	0,195	7686	18,7
ÉBÈNE neuf : 25 jours après la calcination du bois. 1er *temps.*	14,0	762	17,790	0,104	6326	7,5
» » » 2e *temps*..	14,0	762	17,790	0,092	3407	6,7
» » » *Les 2 temps réunis.*	14,0	762	17,790	0,196	4959	14,2
» précédent : immédiatement après. 1 *seul temps*	14,0	762	17,790	0,186	6392	13,5
» » 173 jours après (il est resté vide de gaz pendant 2 jours avant d'opérer)	20,0	746	17,790	0,543	8114	40,0
» » 1 jour après	21,0	746	17,790	0,488	8148	35,4
» » immédiatement après (il a été chauffé jusqu'au ramollissement du verre)	22,0	746	17,790	0,576	8796	41,8
GAÏAC neuf : 25 jours après la calcination du bois. 1er *temps.*	14,0	761	12,970	0,118	5018	11,8
» » 2e *temps*..	14,0	761	12,970	0,095	4100	9,4
» » *Les 2 temps réunis.*	14,0	761	12,970	0 213	4610	21,2

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante :

Pour un même gaz, le coefficient d'absorption par le charbon peut varier avec l'essence du bois carbonisé et aussi, mais à un moindre degré, avec des échantillons différents provenant de la même essence. Le même échantillon de charbon peut enfin lui-même offrir des variations, dans une série d'expériences soit rapprochées, soit faites à des époques éloignées les unes des autres : les charbons les plus denses sont ceux qui absorbent le moins de gaz.

On ne peut donc pas s'attendre à obtenir, des expériences faites sur les différents gaz, un grand degré de comparabilité, puisque la structure des cellules peut varier ou subir des altérations dans le cours des expériences. Néanmoins, d'après la comparaison des volumes maxima des différents gaz absorbés par l'unité de poids d'un même charbon, on peut ranger les gaz expérimentés dans l'ordre suivant, en partant des plus absorbables :

		Mes expériences.	De Saussure.
		cc	cc
1 centimètre cube ou $1^{gr},57$ de charbon absorbe	Ammoniaque......	178	90
	Acide chlorhydrique	166	85
	Acide sulfureux. ..	165	65
	Protoxyde d'azote..	99	40
	Acide carbonique...	97	35

C'est l'ordre indiqué par de Saussure, mais j'ai trouvé des quantités de gaz condensés beaucoup plus considérables que dans les expériences de ce savant. Cet ordre se maintient, quelle que soit l'essence du bois carbonisé; le gaz ammoniac, toutefois, comparé au gaz chlorhydrique, semble faire exception; car, dans les expériences inscrites au tableau, son coefficient d'absorption est généralement plus faible que celui de ce dernier gaz.

De même qu'en tenant compte des considérations présentées par Mitscherlich, les variations, dans l'étendue de la surface condensante (qui sont la conséquence des variations du nombre des cellules et de leur capacité), peuvent expliquer, jusqu'à un certain point, les variations dans le pouvoir condensant du charbon pour un même gaz; de même aussi, la tension des gaz condensés, ainsi que le poids et le volume de leurs molécules, peut permettre de se rendre compte des variations du pouvoir condensant du même charbon pour des gaz différents.

Les gaz peuvent être rangés dans le même ordre relativement à leur solubilité dans l'eau ([1]).

Relativement au dégagement de chaleur qui accompagne l'absorption du gaz par le charbon, jusqu'à saturation, les gaz peuvent être classés à peu près dans le même ordre que précédemment, en partant de l'ammoniaque, qui dégage en effet le plus de chaleur; la comparaison des gaz étant faite à poids égaux, ainsi que cela ressort des nombres suivants rapportés à 1 gramme de gaz condensé:

Ammoniaque	cal 494
Acide chlorhydrique	274
» bromhydrique	191
» iodhydrique	173
» sulfureux	168
Protoxyde d'azote	169
Acide carbonique	158

Nous avons vu que les charbons de bois les plus denses

([1]) Cette relation, signalée par M. Dumas, paraît comporter des exceptions. Les récentes et intéressantes recherches de M. Melsens sur l'absorption des gaz par le charbon, qui lui ont fourni un moyen très-simple et très-élégant pour liquéfier les gaz, démontrent que le charbon possède un pouvoir absorbant considérable pour le chlore. Ce savant a préparé des braises purifiées qui ont pu absorber leur propre poids de chlore; je n'avais pas expérimenté avec le chlore.

absorbent des quantités de gaz relativement moins considérables; mais les gaz, en s'y condensant, dégagent de plus fortes quantités de chaleur, comme s'ils se condensaient davantage dans des cellules dont la capacité trop faible ne permet plus aux couches les plus éloignées de leurs parois et, par conséquent, les moins denses, de se former. C'est ce qu'on serait tenté d'admettre, en partant des considérations auxquelles j'ai été conduit par l'interprétation des résultats des expériences dans lesquelles le charbon ne se saturait de gaz que dans des opérations successives.

Parmi les gaz étudiés, il n'y a que le gaz chlorhydrique et le gaz ammoniac qui donnent lieu à des différences notables de chaleur dégagée, lorsqu'on fait varier l'espèce de charbon ou les échantillons d'une même espèce, ou même, enfin, le même échantillon, par suite d'absorptions successives par ce même échantillon. Les écarts sont surtout marqués pour le gaz ammoniac, sans qu'on puisse attribuer ces écarts à une altération chimique de ce gaz par le charbon, puisque celui-ci ne le décompose pas à la température à laquelle on opère.

Je ferai remarquer que les nombres donnés par le protoxyde d'azote et par l'acide carbonique, en se fixant sur le charbon, sont sensiblement les mêmes :

	1^{cc} de charbon absorbe	1^{gr} de gaz dégage
	cc	cal
Protoxyde d'azote.......	99	169
Acide carbonique.......	97	158

ce qu'on pourrait peut-être attribuer à l'égalité de poids de leur molécule, à leur tension peu différente, lorsqu'ils sont à l'état de gaz condensés, ainsi qu'à leurs températures de liquéfaction assez voisines.

Si l'on compare les quantités de chaleur que les gaz

dégagent dans leur absorption par le charbon aux quantités de chaleur qu'ils dégagent en se dissolvant dans l'eau,

	Chaleur de condensation.	Chaleur de dissolution.
	cal	cal
ClH...........	10000	17479 (1)
BrH...........	15500	19084
IH...........	22000	18902
SO^2...........	5367	3853
H^3Az..........	8400	8743

on arrive aux conclusions suivantes :

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique dégagent, en se dissolvant dans l'eau, des quantités de chaleur qui sont assez sensiblement égales, comme si ces trois acides, si ressemblants par leur constitution moléculaire et qui sont tous à l'état gazeux, passaient, en se dissolvant, à un nouvel état qui serait aussi le même pour tous. Au contraire, les quantités de chaleur que dégagent ces acides en se condensant sur le charbon ne sont plus égales ; comme si ces acides, dont la tension est de moins en moins forte, passaient de l'état gazeux, le même pour tous, à un nouvel état physique différent pour chacun d'eux, et qui consisterait dans un état de condensation de plus en plus avancé.

Aussi, lorsqu'on prend ces corps ainsi condensés et qu'on les fait dissoudre dans l'eau pour les ramener à un état comparable, mettent-ils en jeu des quantités de chaleur qui sont très-différentes et de plus en plus faibles, puisque les acides chlorhydrique et bromhydrique dégagent de la chaleur, le premier plus que le second, et que l'acide iodhydrique produit du froid. Le gaz sulfureux, à l'état condensé, produit aussi du froid en se dissolvant dans l'eau ; mais le phénomène n'est plus aussi simple

(1) Cette détermination est beaucoup plus ancienne que les deux déterminations suivantes : elle est peut-être trop faible.

que pour l'acide iodhydrique. En effet, lorsqu'on met en présence de l'eau le gaz sulfureux SO^2 condensé par le charbon, ce corps la décompose en oxygène, auquel il se combine, pour devenir le radical métalloïdique SO^3, et en hydrogène, qui se combine à ce radical, pour donner naissance à l'acide SO^3H; et c'est cet acide ainsi formé qui se dissout dans l'eau à la manière de l'acide iodhydrique.

Le gaz ammoniac, également condensé, mis en présence de l'eau, dégage une quantité de chaleur presque insignifiante et qui provient d'un phénomène complexe comme celui que je viens de décrire. En effet, ce corps H^3Az décompose l'eau en hydrogène, auquel il se combine pour devenir le radical métallique H^4Az [1], et en oxygène, qui se combine à ce radical pour donner naissance à l'oxyde métallique H^4AzO. C'est l'oxyde ainsi formé qui se dissout dans l'eau à la manière de l'oxyde de potassium, par exemple.

Enfin, lorsque la saturation du charbon s'effectue en plusieurs temps, les résultats thermiques sont différents pour chacun des temps; c'est un sujet sur lequel je reviendrai.

Les tableaux suivants comprennent les résultats des expériences dans lesquelles les gaz liquéfiés ou solidifiés repassent à leur premier état :

---

[1] Je me propose de démontrer très-prochainement que le radical métallique H^4Az est *explosif*, comme un grand nombre de radicaux métalloïdiques, c'est-à-dire qu'il se décompose avec dégagement de chaleur; aussi son oxyde en dissolution dans l'eau est-il très-facilement décomposé en gaz ammoniac qui se dégage et en eau qui s'ajoute à la masse d'eau dans laquelle il était dissous.

Tableau VIII.

Chaleur de liquéfaction du protoxyde d'azote.

SÉRIES.	DURÉE, en minutes.	MARCHE DU MERCURE corrigée, en millimètres.	VOLUME du GAZ DÉGAGÉ, en centim. cub. à 0° et à 760mm.	CALORIES correspondant au gaz dégagé.	CALORIES correspondant à 1000cc de gaz à 0° et à 760mm.	CALORIES correspondant à 1 gramme.	CALORIES corrigées de la chaleur spécifique.	CALORIES pour 1 équivalent.
1re série....	2′.20″	— 28,6	764	188,16	246,2			
	2.00	— 27,6	751	181,57	241,8			
	2.00	— 24,6	673	161,84	240,5			
	2.00	— 21,0	573	138,16	242,0			
	5.00	— 35,1	970	230,92	239,1			
2e série.. .	2.45	— 38,3	1048	251,97	240,4			
	3 15	— 36,7	992	241,45	243,4			
	3.30	— 37,5	1036	246,71	237,7			
Moyenne des 8 opérations...					241,4	122,2	101,0	2222

Tableau IX.

Chaleur de solidification de l'acide carbonique.

SÉRIES.	DURÉE, en minutes.	MARCHE DU MERCURE corrigée, en millimètres.	VOLUME du GAZ DÉGAGÉ, en centim. cub. à 0° et à 760mm.	CALORIES correspondant au gaz dégagé.	CALORIES correspondant à 1000cc de gaz à 0° et à 760mm.	CALORIES correspondant à 1 gramme.	CALORIES corrigées de la chaleur spécifique.	CALORIES pour 1 équivalent.
1re série....	5′.30″	— 46,9	974,4	308,55	316,7			
	5.50	— 39,0	820,0	256,58	312,9			
	10.45	— 50,3	1023,0	330,92	323,6			
Moyenne des 3 opérations...					317,7	160,8	142,2	3128
2e série....	6.00	— 50,68						
	6.35	— 48,60						
	8.35	— 47,90						
	16.20	— 54,00						
Moyenne des 4 opérations.		— 50,29	1040,7	330,85	317,9	160,8	142,2	3128

Tableau X.

Chaleur de liquéfaction de l'acide sulfureux.

SÉRIES.	DURÉE, en minutes.	MARCHE DU MERCURE corrigée, en millimètres.	VOLUME du GAZ DÉGAGÉ, en centim. cub. à 0° et à 760^{mm}.	CALORIES correspondant au gaz dégagé.	CALORIES correspondant à 1000cc de gaz à 0° et à 760^{mm}.	CALORIES correspondant à 1 gramme.	CALORIES corrigées de la chaleur spécifique.	CALORIES pour 1 équivalent.
Une seule sér.	26′.15″	— 41,72	1047,2	274,47	262,2			
	30.20	— 41,28	1043,0	271,58	259,4			
Moyenne des 2 opérations...					260,8	90,4	88,2	2822

Ces résultats, rapprochés des résultats précédents, peuvent être interprétés de la manière suivante :

La chaleur maximum, dégagée par l'absorption de l'acide sulfureux et du protoxyde d'azote par le charbon, dépasse de beaucoup la chaleur de liquéfaction de ces mêmes gaz.

Ainsi :

	cal
Chaleur de liquéfaction de l'acide sulfureux.....	2822
» » du protoxyde d'azote....	2222
Tandis que la chaleur d'absorption de l'acide sulfureux est de..........................	5267
Et celle du protoxyde d'azote................	3718

Pour l'acide carbonique, la chaleur, dégagée par son absorption dans les pores du charbon, dépasse celle que dégagerait l'acide carbonique en se solidifiant.

En effet :

	cal
Chaleur dégagée par l'acide carbonique en se solidifiant..................................	3128
Chaleur d'absorption de l'acide carbon. jusqu'à refus	3467
Différence.........	339

Cette différence serait encore plus forte si, au lieu de comparer les 3128 calories dégagées dans la solidification du gaz carbonique aux 3467 calories que ce gaz dégage dans sa condensation jusqu'à saturation du charbon, on les comparait aux 3763 calories qu'il dégage dans le premier temps de cette condensation, lorsqu'on l'effectue en deux temps; elle serait alors exprimée par 635 calories, au lieu de 339 calories [1].

Ces résultats, on le voit, dépassent ceux qu'assignent les

---

[1] On serait assez porté à croire que, de même que la chaleur de condensation du protoxyde d'azote par le charbon diffère peu de la chaleur de condensation de l'acide carbonique par le même corps, de même aussi la chaleur de solidification du protoxyde d'azote doit peu différer de la chaleur de solidification de l'acide carbonique.

calculs de Mitscherlich, puisqu'ils conduisent à admettre comme possible même l'état solide de l'acide carbonique dans les cellules du charbon. En admettant pour un moment cette supposition, on voit qu'il resterait encore une part à faire à l'action thermique due à une affinité spéciale des deux corps.

En opérant sur certains gaz absorbables par le charbon, l'acide carbonique par exemple, on observe la même somme de chaleur dégagée pour le même poids de gaz absorbé, quelle que soit la nature du charbon, laquelle, dans ce cas, n'influe que sur le volume gazeux fixé dans les pores. Ce résultat suppose l'absorption jusqu'à saturation ou jusqu'à refus; car si, ainsi que nous l'avons déjà fait observer, on se borne à ne faire absorber, par exemple, qu'une fraction du volume qui correspond à l'absorption maximum, on obtient un effet calorifique supérieur à celui qui correspond à l'état de saturation du charbon. La chaleur dégagée, qui correspond à l'absorption de la fraction complémentaire du volume total absorbable, est inférieure à l'effet total, mais complémentaire, du premier effet calorifique partiel.

Ce résultat a de l'intérêt; car il semble indiquer que l'effet thermique n'est pas dû à la solidification et, à plus forte raison, à la liquéfaction du gaz, mais à une action spéciale, puisqu'une faible quantité de gaz introduite dans des conditions où l'on ne saurait le supposer liquéfié, d'après les calculs de Mitscherlich, dégage plus de chaleur que celle qui accompagne sa liquéfaction et même sa solidification.

Cette action est-elle de la nature de l'affinité ordinaire? Je crois qu'on peut trouver dans les seuls résultats des expériences thermiques un argument pour répondre négativement. En effet, l'expérience prouve que le même poids d'un gaz donné peut dégager, en présence du charbon, des quantités variables de chaleur, circonstance qui

oblige de faire intervenir une action de surface qu'on n'est pas maître de retrouver identique dans les divers échantillons soumis successivement à diverses expériences.

Ce qui semblerait rapprocher cette action de la capillarité proprement dite serait l'observation des quantités de chaleur dégagées par l'absorption des gaz, et qui ne sont pas proportionnelles aux quantités de gaz fixées dans les pores du charbon, lorsqu'on les introduit par parties successives, jusqu'à arriver à la dose de saturation. La première dose, en effet, dégage notablement plus de chaleur que les autres, comme si le gaz absorbé possédait des densités décroissantes à partir du contact même des cellules (1).

Le tableau suivant comprend les résultats des expériences dans lesquelles l'hydrogène a été condensé par le noir de platine, les opérations se succédant sans interruption, jusqu'à saturation complète du noir.

---

(1) L'action que les corps exercent sur l'eau, en s'y dissolvant, paraît être du même ordre. Ainsi l'acide sulfurique, par exemple, mis en présence de l'eau introduite par parties successives, en partant de $\frac{1}{8}$ d'équivalent de ce corps et jusqu'à saturation, dégage des quantités de chaleur sans cesse décroissantes. Mais lorsqu'un corps se dissout dans l'eau, les choses se passent autrement que dans la condensation des gaz par les corps solides. En effet, l'action que ce corps exerce sur le dissolvant est constante, parce que les conditions dans lesquelles se trouvent les corps sont toujours les mêmes.

Tableau XI.

OPÉRATIONS.	VOLUME du GAZ CONDENSÉ (corrigé).	TEMPÉRATURE.	PRESSION BAROMÉTRIQUE.	HAUTEUR du MERCURE dans le tube manométrique.	H (2)	POIDS de L'HYDROGÈNE fixé dans chaque opération.	CALORIES dégagées dans chaque opération.	CALORIES dégagées pour 1gr d'hydrogène condensé.
	cc	o	mm	mm	mm	gr	cal	cal
I...........	380,2	25,50	764,80	613	151,8	0,03394	784,3	23109
II...........	339,4	25,50	764,70	448	316,7	0,03033	653,3	21551
III..........	339,5	25,85	764,70	268	496,7	0,03033	573,3	18915
IV..........	76,3	26,00	764,80	21	743,8	0,00682	92,2	13538
V...........	1135,7 (1)	25,70	764,75	21	743,8	0,10142	2103,2	20735

(1) Ce nombre divisé par 4,65 (volume du platine exprimé en centimètres cubes) donne 244; d'où il résulte que le noir de platine qui m'a servi n'a condensé que deux cent quarante-quatre fois son volume d'hydrogène, en raison, sans doute, de la température à laquelle il avait été probablement porté et qui avait modifié son pouvoir absorbant pour l'hydrogène.

(2) H exprime la pression maximum que supporte le gaz renfermé dans le récipent en acier contenant le noir, dans le tube en plomb qui joint le récipient au tube manométrique et dans ce tube lui-même, à la fin de chaque opération.

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante :

Le mode de condensation de l'hydrogène par le noir de platine diffère du mode de condensation de l'hydrogène par le palladium en lames. En effet, lorsqu'on introduit ce gaz, par portions successives, au contact du noir de platine, et, finalement, jusqu'à saturation, la chaleur mise en jeu n'est pas constante pour des poids égaux de gaz absorbés, comme cela a lieu pour le palladium. Ainsi, pour 1 gramme d'hydrogène actif, provenant de l'électrolyse de l'acide sulfurique et condensé par le palladium :

La première expérience a donné.....	8938^{cal}
Et la dix-septième................	9167

Pour la condensation de l'hydrogène ordinaire et gazeux par le platine, au contraire, la chaleur a été de plus en plus faible; en effet :

La première expérience a donné....	23075^{cal}
Et la quatrième..................	13538

L'hydrogène, condensé par le palladium, semble donc se répartir d'une manière uniforme dans toute la masse du métal, pour constituer avec lui un véritable alliage, tandis que l'hydrogène, condensé par le noir de platine, semble se répartir à la manière de l'acide carbonique ou de l'ammoniaque, fixés par le charbon de bois, c'est-à-dire en formant des couches de moins en moins denses, à partir de la surface du métal. L'action du noir de platine sur l'hydrogène me paraît donc rentrer dans l'ordre des phénomènes dus à l'*affinité capillaire*, pour me servir de l'expression de M. Chevreul. Remarquons, toutefois, que l'hydrogène, condensé en si grande quantité par le noir de platine, n'est absorbé par le charbon qu'en quantité insignifiante.

J'ai fait voir que, pour l'acide sulfureux et le protoxyde d'azote condensés par le charbon de bois, la chaleur déga-

gée dépasse la chaleur latente de liquéfaction de ces gaz (1); on peut, par induction, supposer qu'il en est de même pour l'hydrogène, gaz qui n'a pu cependant être liquéfié directement par la pression. Quant à l'acide carbonique, la chaleur d'absorption par le charbon dépasse la chaleur latente de gazéification de l'*acide solide* (2). On pourrait faire une supposition semblable à l'égard de l'hydrogène.

Considérons maintenant ce qui se passe lors de l'électrolyse de l'acide sulfurique, par exemple, en employant soit un couple zinc et palladium, soit un couple zinc et platine. Dans le premier cas, l'hydrogène est absorbé par le palladium (expérience I ci-dessous) et, dans le second cas, l'hydrogène se dégage librement à la surface du platine (expérience II).

Expérience I. L'hydrogène, engendré par l'électrolyse de l'acide sulfurique et fixé sur le palladium au moment même où cet hydrogène abandonne le composé liquide, se fixe à l'état actif sur le palladium (3); car il n'a pas pu passer à l'état gazeux ordinaire de l'expérience II ci-dessous, et les 9000 calories environ qu'il dégage en se fixant sur le palladium peuvent être considérées comme l'expression thermique de la combinaison de l'hydrogène à l'état actif et liquide avec le palladium solide, pour former un alliage où le gaz est passé à l'état solide, sans cesser pour cela d'être actif.

---

		cal
(1)	Chaleur de liquéfaction de l'acide sulfureux......	2822
	» du protoxyde d'azote.....	2222
	Chaleur de condensation de l'acide sulfureux.....	5267
	» du protoxyde d'azote.....	3718
(2)	Chaleur de solidification de l'acide carbonique....	3128
	Chaleur de condensation de l'acide carbonique....	3467
	Différence..........	339

(3) On peut admettre qu'il occuperait, en sortant de l'acide sulfurique, un volume momentanément double de celui qu'il occupe à l'état ordinaire (4 volumes au lieu de 2 volumes).

Expérience II. Il n'en est plus de même lorsque l'hydrogène, ayant la même origine, prend naissance au contact du platine. Dans ce cas, l'*hydrogène actif*, en sortant de la combinaison *à l'état de véritable corps explosif*, subit une modification allotropique et se transforme en *hydrogène ordinaire* et *liquide*. La quantité de chaleur qu'il dégage, pendant cette transformation, est telle que, malgré l'absorption de chaleur due au passage de l'état liquide à l'état gazeux de l'hydrogène ordinaire ainsi formé (absorption de chaleur qui doit être considérable d'après la chaleur dégagée par la condensation de l'hydrogène gazeux sur le noir de platine), le calorimètre accuse encore 4600 calories environ.

Si nous nous reportons maintenant au phénomène thermique qui accompagne la condensation de l'hydrogène ordinaire et gazeux par le platine, nous arrivons à cette conclusion que l'hydrogène *actif* et *liquide* (c'est-à-dire tel qu'il se trouve dans le composé liquide dont il se sépare), qui dégage 4600 calories environ en passant à l'état gazeux ordinaire (expérience II), et 20700 calories environ en se fixant sur le noir de platine, après cette transformation, dégagerait 25300 calories environ, s'il ne subissait pas une transformation avant sa condensation par le platine, à la surface duquel il cesserait d'être à l'état actif ([1]).

Nous arrivons également à cette autre conclusion que l'hydrogène *actif* et *liquide* qui ne dégage que 9000 calories environ, en se fixant directement sur le palladium (expérience I), doit nécessairement rester à l'état actif et

---

([1]) L'électrolyse de l'acide sulfurique dans un voltamètre à électrodes de platine et de noir de platine (celui-ci constituant l'électrode négative) me semble offrir assez d'intérêt pour que je me propose de la réaliser prochainement.

constituer avec ce métal un véritable *alliage explosif* [1], susceptible de dégager 14000 calories environ [2] par sa décomposition en palladium et en hydrogène ordinaire, supposé à l'état solide.

Je reviendrai sur ce point lorsque j'aurai déterminé la chaleur mise en jeu dans la condensation, par le palladium, de l'hydrogène ordinaire, c'est-à-dire non électrolytique et par conséquent non actif.

Rapprochons maintenant les phénomènes thermiques qui accompagnent l'électrolyse de l'acide sulfurique, ainsi que la condensation de l'hydrogène, soit à la surface du platine, soit dans la masse du palladium, des phénomènes thermiques afférents à la synthèse de l'eau, en partant de ses éléments constituants pris à divers états.

J'ai établi depuis longtemps que, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, la quantité de chaleur empruntée à la pile, et qui ne lui est pas restituée, est de 48500 calories envi-

---

(1) A toutes les preuves qui ont été fournies à l'appui de l'état actif de l'hydrogène allié au palladium, j'en ajoute une nouvelle qui s'est présentée accidentellement dans le cours de mes expériences.

Une lame d'hydrure de palladium, recourbée et provenant de l'électrolyse de l'oxyde d'ammonium, avait été plongée dans l'eau distillée. Au bout de quelques jours, cette lame, retirée de l'eau, redressée et essuyée assez vivement, afin de la sécher, a été introduite de suite dans un tube de verre bouché dont le fond a été brisé par son contact. Ayant retiré immédiatement cette lame, je me suis aperçu qu'elle s'était fortement échauffée, au point de brûler les doigts. Comment expliquer ce dégagement de chaleur? Est-il dû à une simple transformation de l'hydrogène actif en hydrogène ordinaire, à un *phénomène explosif* qui s'est produit dans la masse de l'alliage, ou bien faut-il attribuer le phénomène à une combustion, sans flamme, de l'hydrogène à la surface du palladium? C'est ce que je me propose de rechercher.

(2) En admettant pour l'hydrogène ce que j'ai établi expérimentalement pour l'acide carbonique, c'est-à-dire qu'il faut retrancher $\frac{1}{10}$ environ de la chaleur de condensation de l'hydrogène ordinaire pour avoir sa chaleur de solidification, il en résulterait que la somme des chaleurs latentes de liquéfaction et de gazéification de l'hydrogène ordinaire serait exprimée par 18000 calories environ.

ron, et que, sur ces 48500 calories, 14000 calories, environ, sont accusées par le calorimètre qui renferme le voltamètre (¹), tandis que 34500 calories environ restent à l'état latent dans les éléments constituants devenus libres et qui sont passés à l'état ordinaire.

J'ai été conduit à admettre aussi que l'oxygène n'était pas un produit immédiat de l'électrolyse, mais qu'il provenait très-probablement de l'eau que le radical métalloïdique SO^4 décompose à l'électrode positive, de même que les métaux alcalins, provenant de l'électrolyse des bases alcalines et des sels alcalins, décomposent cette eau à l'électrode négative, en mettant l'hydrogène en liberté (²).

L'étude de l'électrolyse des bases alcalines m'a également conduit à admettre que la décomposition de l'eau par le radical métalloïdique des sels constituait un phénomène *synélectrolytique*, aussi bien que sa décomposition par le radical métallique de ces composés, c'est-à-dire que la chaleur mise en jeu profite au courant. C'est ainsi que l'acide sulfurique, par exemple, qui semble n'emprunter à la pile que 48500 calories environ, pour se décomposer en SO^4 et H, en emprunte en réalité un excédant qui lui est restitué.

Jusqu'à présent, tout semble établir que l'hydrogène qui entre dans la constitution des acides s'y trouve à l'état actif. En est-il de même pour l'hydrogène qui entre dans la constitution de l'eau? Tout porte à le croire. En effet, si l'hydrogène de l'eau (corps non électrolysable) ne peut pas être obtenu directement par l'électrolyse, il peut être obtenu indirectement, ainsi que nous venons de le dire, dans

(¹) 4600 calories sont dues à la transformation de l'hydrogène actif, à l'état liquide, en hydrogène ordinaire et gazeux, et 9400 calories à une transformation du même ordre pour l'oxygène.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, séances du 25 septembre et du 30 octobre 1871.

le phénomène *synélectrolytique* de la décomposition de l'eau par un métal alcalin, et, dans ce cas, il se comporte absolument comme celui qui provient directement de l'électrolyse de l'acide sulfurique. Ce que je viens de dire de l'état actif de l'hydrogène de l'eau s'applique également à son oxygène ([1]).

On voit, en définitive, que le phénomène thermique de la formation de l'eau et celui de sa décomposition ne sont pas aussi simples qu'on aurait pu le croire au premier abord. En effet, en partant des éléments constituants de l'eau, pris à l'état ordinaire, la quantité de chaleur accusée par le calorimètre est la somme algébrique des nombres fournis par les phénomènes suivants :

1° Passage de l'hydrogène et de l'oxygène, ordinaires et gazeux, à l'état actif et également gazeux; 2° combinaison de ces éléments ainsi modifiés; 3° enfin passage de la vapeur d'eau à l'état liquide. Il est bien entendu que le premier phénomène est solidaire du second.

Je répéterai que nous ne connaissons pas encore la chaleur de formation de l'eau, en partant de ses éléments constituants pris à l'état où ils se trouvent dans ce composé. Cet état, tant pour l'eau que pour les autres composés, n'est pas le même qu'à l'état de liberté, ainsi que je m'efforce, depuis longtemps, de le démontrer.

([1]) Dans un prochain Mémoire, j'étudierai les effets thermiques dus à la condensation de l'oxygène ordinaire par le noir de platine, ainsi que l'oxydation des corps par l'ozone. Si je n'ai pas immédiatement étudié la condensation de l'oxygène par le noir de platine, cela tient à ce que le noir de platine, qui m'avait servi à condenser l'hydrogène (après avoir été chauffé dans le vide, afin de lui enlever la totalité du gaz qu'il avait condensé), s'est trouvé impropre à fixer la moindre trace d'oxygène : il était devenu moins noir et plus cohérent.

RECHERCHES SUR L'ABSORPTION DE L'AMMONIAQUE PAR LES DISSOLUTIONS SALINES;

Par M. F.-M. RAOULT,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

Plusieurs dissolutions salines peuvent absorber certains gaz en plus grande quantité que l'eau pure; c'est ce que fait, par exemple, la dissolution du sulfate de fer à l'égard du bioxyde d'azote. Le contraire a lieu pour d'autres dissolutions; c'est ainsi que les dissolutions de sel marin et de nitrate de plomb absorbent moins de chlore que l'eau pure. Ces faits n'intéressent pas seulement les chimistes: leur étude générale est aussi d'un grand intérêt pour les physiologistes, ainsi que l'a fait voir M. Fernet (1). Ce savant a étudié la solubilité de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique dans les dissolutions étendues de sel marin, de phosphate et de carbonate de soude. Il a trouvé que ces dissolutions absorbent généralement moins de gaz que l'eau pure et d'autant moins qu'elles sont plus concentrées. Les dissolutions de phosphate et de carbonate de soude absorbent, cependant, plus d'acide carbonique que le même volume d'eau, mais cela tient à ce que ces sels forment avec ce gaz des combinaisons stables. Tel est à peu près l'état de nos connaissances actuelles sur l'absorption des gaz par les dissolutions salines. Il m'a semblé qu'il y avait encore quelque chose à faire dans cette voie, et je m'y suis engagé.

J'ai commencé par étudier la solubilité du gaz ammoniac, parce que cette étude, qui n'exige aucun appareil spécial, m'a paru la plus facile.

Parmi les dissolutions salines réputées indécomposables par l'ammoniaque, il en est un certain nombre qui, à

(1) Fernet, *Thèse sur le rôle des principaux éléments du sang dans l'absorption ou le dégagement des gaz de la respiration*; Paris, 1858.

mesure qu'elles se saturent de ce gaz, perdent la faculté de retenir tout le sel dissous et déposent celui-ci sous la forme de cristaux contenant ou non de l'ammoniaque. Il en est d'autres qui, quoique concentrées, ne laissent rien déposer pendant la saturation; c'est sur ces dernières seulement qu'ont porté les recherches rapportées dans ce qui suit.

Préparation du gaz ammoniac. — Le gaz ammoniac est préparé en chauffant, avec un peu de chaux, une dissolution aqueuse d'ammoniaque de bonne qualité. On le purifie des matières empyreumatiques, des ammoniaques composées et de la vapeur d'eau, en le faisant passer successivement sur une dissolution concentrée de nitrate d'ammoniaque, sur de l'huile d'olive, sur de la chaux vive et, en dernier lieu, sur de la potasse caustique en morceaux. Le gaz traverse enfin un réfrigérant où il se met d'avance à la température du liquide qui doit le dissoudre. Je me suis assuré que la combustion, par l'oxyde de cuivre, du gaz ainsi purifié ne fournit point d'acide carbonique.

Saturation des liquides. — Les dissolutions sur lesquelles on se propose d'étudier l'action de l'ammoniaque sont préparées d'avance, en quantités assez considérables; leurs titres et leurs densités sont déterminés avec soin. Lorsqu'on veut expérimenter sur l'une d'elles, on en verse 50 centimètres cubes dans un ballon de 150 centimètres cubes environ, fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux ouvertures. L'une de ces ouvertures livre passage au tube de verre qui doit amener le gaz ammoniac et qui descend jusqu'au fond du ballon; l'autre ouverture, destinée à la sortie du gaz non absorbé, est munie d'un tube coudé qui communique avec un tube en U rempli de fragments de potasse caustique, destinés à retenir la vapeur d'eau enlevée à la dissolution. Ce tube en U et le ballon contenant le liquide sont pesés ensemble avant l'expérience. Après cette première pesée, on les place dans un bain d'eau constamment agité et de température connue; puis on y fait passer

du gaz ammoniac sec, d'une manière continue, pendant deux heures. Généralement, au bout de ce temps, le liquide du ballon est saturé de gaz. On retire l'appareil du bain et on le pèse de nouveau ; l'augmentation de poids indique la quantité d'ammoniaque absorbée. Avant de considérer le chiffre obtenu comme définitif, on s'assure que la dissolution est bien réellement saturée; pour cela, on remet l'appareil dans le bain d'eau, et l'on y fait passer de nouveau un courant de gaz ammoniac, pendant une demi-heure. On pèse ensuite, et, si le poids obtenu ne diffère du précédent que de quelques milligrammes, on admet que la dissolution est saturée.

L'augmentation de poids de l'appareil représente le poids de gaz absorbé par une quantité connue de liquide, à une température et sous une pression également connues.

Dans la plupart des cas, j'ai fait fonctionner quatre appareils semblables et saturé *simultanément*, dans les mêmes circonstances, quatre liquides différents, savoir : de l'eau pure et trois dissolutions inégalement concentrées d'un même sel. Ces divers liquides étaient pris sous le même volume, contenus dans des ballons pareils et immergés dans le même bain ; de cette façon, les erreurs étaient les mêmes partout et n'empêchaient point de distinguer le fait essentiel.

Mesure de la tension de la vapeur des dissolutions. — La pression sous laquelle l'ammoniaque se dissout dans chaque ballon est la pression atmosphérique diminuée de la tension de vapeur du liquide. J'ai mesuré cette dernière au moyen d'un appareil semblable à celui que M. V. Regnault a employé dans le même but.

Les résultats que j'ai obtenus sont d'accord avec ceux de M. Wüllner.

Calcul des résultats. — Au moyen des données expérimentales obtenues comme il vient d'être dit, j'ai calculé le poids de gaz ammoniac absorbé par 100 centimètres cubes de liquide, à une température déterminée et sous la

pression partielle 760 millimètres, au moyen de la formule suivante :

$$P \times \frac{100}{V} \times \frac{760}{H - h},$$

dans laquelle

P représente, en grammes, le poids d'ammoniaque absorbée dans l'expérience ;

V le volume, en centimètres cubes, de la dissolution saline *avant l'absorption de l'ammoniaque ;*

h la tension de la vapeur d'eau au contact de cette dissolution ;

H la pression atmosphérique.

Ce sont les résultats ainsi calculés qui figurent dans les tableaux suivants. Je les crois généralement exacts, à $\frac{1}{200}$ près, en valeur relative.

Absorption de l'ammoniaque par l'eau.

Divers chimistes se sont occupés de déterminer le coefficient de solubilité du gaz ammoniac dans l'eau, mais leurs résultats ne sont point très-concordants. MM. Roscoë et Dittmar, par exemple, ont trouvé récemment [1] des nombres supérieurs de *un dixième* à ceux de M. Carius [2]. J'ai donc pensé qu'il serait utile de déterminer, tout d'abord, la quantité d'ammoniaque absorbée par 100 centimètres cubes d'eau pure, à différentes températures et sous la pression partielle de 760 millimètres. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau suivant :

Température.	Ammoniaque.	Température.	Ammoniaque.
°	gr	°	gr
0..........	99,00	16..........	59,75
4	80,25	20..........	54,25
8..........	72,75	24..........	49,50
12..........	66,00	28..........	45,50

Nota : Ces nombres sont déduits de courbes construites d'après

(1) *Chem. Soc. Qu. J.*, XII, 147.

(2) *Ann. Ch. Pharm.*, XCIX, 164 et Bunzen, *Méthodes gazométriques*.

un grand nombre de données expérimentales. Ils sont généralement d'accord avec ceux de MM. Roscoë et Dittmar, à $\frac{1}{100}$ près.

Absorption de l'ammoniaque par les dissolutions de potasse.

Un grand nombre d'expériences, faites simultanément et dans les mêmes circonstances, sur de l'eau et sur des dissolutions inégalement concentrées de potasse, ont conduit aux résultats consignés dans le tableau suivant :

Températ.	100^{cc} d'eau pure absorbent	100^{cc} de liq^{de} renfermant 11^{gr}25 de KO anhydre absorbent	100^{cc} de liquide renfermant 25^{gr},25 KO anhydre absorbent — Experience.	Calcul.
°	gr	gr	gr	
0...	90,00 AzH^3	72,00 AzH^3	49,50	49,68 AzH^3
8...	72,75 »	57,00 »	37,50	37,47 »
16...	59,75 »	46,00 »	28,50	28,95 »
24...	49,50 »	37,25 »	21,75	22,06 »

Les résultats *calculés* de la dernière colonne ont été obtenus en admettant que *la différence entre la quantité d'ammoniaque absorbée par l'eau et par un même volume de dissolution est proportionnelle au poids de potasse anhydre qui s'y trouve contenu*. Par exemple, à la température zéro, la différence entre la quantité d'ammoniaque absorbée par 100 centimètres cubes d'eau et par le même volume d'une dissolution contenant 11^{gr},25 de potasse anhydre est égale à l'excès de 90 sur 72, c'est-à-dire à 18 grammes. Si l'on veut calculer ce que deviendrait cette différence pour une dissolution de potasse renfermant 25^{gr},25 d'alcali réel, il suffit de poser la proportion suivante :

$$11,25 : 25,25 :: 18 : x,$$

d'où l'on tire

$$x = 40,40.$$

Ainsi, à la température zéro, 100 centimètres cubes d'une

dissolution renfermant 25gr,25 de potasse anhydre doivent absorber 40gr,40 d'ammoniaque de moins que 100 centimètres cubes d'eau ; ils absorbent donc 90 grammes moins 40gr,40 ou 49gr,60 d'ammoniaque. Or l'expérience donne 49gr,50, nombre très-rapproché du précédent; ainsi des autres : partout l'accord est aussi satisfaisant.

J'ai encore opéré sur d'autres dissolutions de potasse ; mais il m'a semblé inutile de rapporter ici tous les résultats numériques obtenus. Toutes, d'ailleurs, s'accordent pour établir ce qui suit : *Sous le même volume et à la même température, les dissolutions de potasse absorbent moins d'ammoniaque que l'eau pure et la différence est proportionnelle à leur titre.*

Cette loi est exacte pour toutes les dissolutions de potasse étendues, renfermant moins de 1 équivalent de potasse pour 15 équivalents d'eau [1].

La limite varie d'ailleurs un peu avec la température.

Quant aux dissolutions très-concentrées de potasse, elles dissolvent toujours une quantité de gaz supérieure à celle qu'indique la loi précédente. C'est ainsi qu'une dissolution presque saturée de potasse, qui, d'après cette loi, ne devrait point absorber d'ammoniaque, en absorbe cependant 16 fois son volume, à 15 degrés. Même à l'état solide, les hydrates de potasse, à plusieurs équivalents d'eau, peuvent absorber un peu d'ammoniaque. Le monohydrate KO, HO n'en absorbe point.

Nous sommes maintenant en mesure d'expliquer un fait bien connu dans les laboratoires, et dont M. Isambert [2] a tiré parti pour préparer le gaz ammoniac à froid : il consiste en ce qu'une dissolution aqueuse et concentrée d'ammoniaque, mise en contact avec des fragments de po-

---

[1] Les dissolutions étendues de potasse renferment, d'après M. Berthelot, le composé KO + 15 HO. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 5 mai 1873.)

[2] Isambert, *Thèse sur la dissociation des chlorures ammoniacaux*; Paris, 1868.

tasse caustique, dégage une partie du gaz primitivement dissous, comme si la potasse, en se dissolvant, chassait l'ammoniaque. Ce dégagement a lieu, parce que le volume de la dissolution de potasse est à peine supérieur à celui de l'eau employée à la former, et que, sous le même volume, la solution de potasse absorbe beaucoup moins d'ammoniaque que l'eau pure. L'expulsion de l'ammoniaque n'est point complète; 100 centimètres cubes d'une dissolution saturée de potasse peuvent en effet retenir, à froid, 1 gramme d'ammoniaque à peu près.

Absorption de l'ammoniaque par les dissolutions de soude.

D'après mes expériences, les dissolutions de soude absorbent, sous le même volume, moins d'ammoniaque que l'eau et, tant que ces dissolutions ne sont pas très-concentrées, la *différence* est proportionnelle à la quantité de soude renfermée sous un volume constant.

Le titre pour lequel les écarts se produisent est à peu près le même pour les dissolutions de soude que pour celles de potasse.

Les dissolutions de potasse et de soude de même titre, mais assez étendues pour suivre la loi précédente, *ont le même coefficient d'absorption à l'égard de l'ammoniaque.* Cette circonstance très-remarquable me dispense de présenter les tableaux des résultats numériques relatifs à la soude.

Absorption de l'ammoniaque par les dissolutions de chlorhydrate d'ammoniaque.

Une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque absorbe, sous le même volume, moins d'ammoniaque que l'eau pure; mais la différence est faible. C'est ce qu'on voit par le tableau suivant qui donne, en grammes, le poids d'ammoniaque absorbée par 100 centimètres cubes de dissolution, à divers degrés de concentration.

Températ.	Eau pure.	13gr,56 de sel dans 100cc	27gr,12 de sel dans 100cc observés.	27gr,12 de sel dans 100cc calculés.
o	gr	gr	gr	gr
0	90,00	87,25	84,00	84,42
8	72,75	69,75	66,75	67,18
16	59,75	56,75	54,50	54,20

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés comme il a été dit pour la potasse. L'accord qui existe entre ces nombres et ceux que fournit l'expérience démontre que la *loi* précédemment formulée est encore applicable ici, c'est-à-dire que *la différence entre la quantité d'ammoniaque absorbée par l'eau pure et par la dissolution de sel ammoniac est proportionnelle au poids de sel contenu dans un volume constant de dissolution.* Je n'ai pas trouvé d'exception à cette loi, même pour les dissolutions saturées de sel ammoniac.

Absorption de l'ammoniaque par les dissolutions de nitrate de soude et de nitrate d'ammoniaque.

Les dissolutions de nitrate de soude et de nitrate d'ammoniaque absorbent, sous le même volume et dans les mêmes circonstances, à très-peu près, *autant* d'ammoniaque que l'eau. Cela est encore vrai, même quand ces dissolutions sont très-concentrées, comme on peut le voir par les résultats suivants :

A la température 13 degrés et à la pression 760 millimètres,

100 centimètres cubes d'*eau pure* absorbent..	64gr,50 de AzH^3
100 centimètres cubes d'une dissolution de *nitrate d'ammoniaque*, contenant 74gr,1 de sel pour 53gr,4 d'eau, absorbent....	63gr,75 »
100 centimètres cubes d'une dissolution de *nitrate de soude*, contenant 52gr,4 de sel pour 79gr,6 d'eau, absorbent.........	64gr,25 »

Ces résultats surprenants m'ont fait penser que peut-

être les sels en question exerçaient sur l'ammoniaque une action particulière, et que l'action de leurs dissolutions sur l'ammoniaque dépendait des actions exercées séparément sur ce gaz par l'eau et par le sel anhydre.

Pour vérifier cette conjecture, j'ai fait passer, pendant plusieurs heures, de l'ammoniaque sur du nitrate d'ammoniaque sec et sur du nitrate de soude sec. Le nitrate de soude n'a point absorbé d'ammoniaque du tout, tandis que le nitrate d'ammoniaque en a absorbé une quantité considérable, environ 30 pour 100, pour former un composé liquide fort curieux [1]. Ces faits prouvent bien que les actions exercées par le gaz ammoniac sur un sel sec ou sur le même sel dissous dans l'eau sont complétement différentes et que l'une ne peut, en aucune façon, rien indiquer sur l'autre.

Absorption de l'ammoniaque par les dissolutions de nitrate de chaux.

Les dissolutions de nitrate de chaux absorbent, sous le même volume, plus d'ammoniaque que l'eau pure; la différence est proportionnelle à la quantité de sel qui existe dans un volume constant de dissolution. C'est ce qui ressort des expériences résumées dans le tableau suivant :

Tempér.	100cc d'eau absorbent	100cc de dissolution renfermant 28gr,38 de sel anhydre absorbent	100cc de dissolution renfermant 59gr,03 de sel anhydre absorbent :	
			Expérience.	Calcul.
°	gr	gr	gr	gr
0	90,00 de AzH^3	96,25 de AzH^3	104,50	103,00
8	72,75 »	78,50 »	84,75	84,65
16	59,50 »	65,00 »	70,50	70,88

---

(1) C'est un liquide incolore qui, à — 10 degrés, correspond à la formule $AzH^4O, AzO^5 + 2AzH^3$ et qui perd de l'ammoniaque aux températures plus élevées. Il se dissocie complétement à + 80 degrés. (*Voir*, pour plus de détails, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 19 mai 1873.)

La loi de la *différence proportionnelle au titre* s'observe pour ces dissolutions comme pour celles dont il a été question précédemment. Je n'ai point trouvé d'exception pour les dissolutions très-concentrées.

Ces résultats s'expliqueraient si le sel dissous cédait à l'ammoniaque une partie de son acide, pour passer lui-même à l'état de sel basique soluble dans l'ammoniaque; mais cette supposition n'est point vérifiée par l'expérience. En effet, après évaporation à la température ordinaire, on ne trouve point de nitrate d'ammoniaque dans le résidu. De plus, on n'observe rien de particulier relativement aux phénomènes de chaleur ou de tension, comme on va le voir.

Influence de la pression sur l'absorption de l'ammoniaque par les dissolutions de nitrate de chaux.

La grande solubilité du gaz ammoniac devient ici un embarras; aussi, pour arriver à un résultat satisfaisant, ai-je dû recourir à un moyen détourné : j'ai cherché si l'influence de la pression sur la quantité du gaz absorbé est la même, lorsqu'on opère sur l'eau ou sur une dissolution de nitrate de chaux.

J'ai saturé, sous la pression atmosphérique, 100 centimètres cubes d'eau pure et 100 centimètres cubes d'une dissolution très-concentrée de nitrate de chaux ($D = 1{,}40$), placés dans deux ballons de verre pareils, immergés dans le même bain et munis de tubes à potasse, comme on l'a dit au commencement. La quantité d'ammoniaque absorbée par chacun de ces deux liquides ayant été déterminée par une pesée, j'ai remis les ballons en place et je les ai fait communiquer tous les deux, au moyen d'un tube en Y, avec le même récipient d'une machine pneumatique. Les liquides ont perdu, *dans le même vide partiel,* une partie de leur ammoniaque et se sont trouvés, encore une fois, saturés de ce gaz à la température initiale, mais sous

une pression nouvelle qui était la même pour chacun d'eux.

Soient

p et p' les poids d'ammoniaque absorbée par l'eau sous les pressions h et h',

P et P′ les poids d'ammoniaque absorbée par la dissolution de nitrate de chaux sous les mêmes pressions h et h'.

La loi de Dalton étant applicable pour l'eau, on a

$$\frac{p}{p'} = \frac{h}{h'};$$

et, si cette même loi est applicable pour les dissolutions de nitrate de chaux, on doit avoir aussi

$$\frac{P}{P'} = \frac{h}{h'},$$

d'où

$$\frac{p}{P} = \frac{p'}{P'}$$

et généralement

$$\frac{p}{P} = \frac{p'}{P'} = \frac{p''}{P''} = \ldots,$$

c'est-à-dire que, si la loi de Dalton est applicable, le rapport entre les quantités d'ammoniaque qui saturent l'eau et la dissolution de nitrate doit être constant et indépendant de la pression, pourvu que cette pression soit la même pour les deux. Or c'est ce qui arrive en effet; voici, pour le prouver, les résultats d'expériences faites à 12°,5 et sous des pressions h, h', h'', qu'on n'a point d'ailleurs déterminées exactement :

		1re pression h.	2e pression h'.	3e pression h''.
		gr	gr	gr
Ammoniaque absorbée par 100cc d'eau		66,80	32,50	4,50
Ammoniaque absorbée par 100cc d'une dissolution de nitrate de chaux. Densité = 1,40.	Expérience.	76,50	38,50	5,60
	Calcul	»	37,20	5,15

Il résulte de là que l'*influence de la pression sur la*

quantité d'ammoniaque absorbée par l'eau pure ou par une dissolution de nitrate de chaux, est la même, à très-peu près. L'ammoniaque ne forme donc pas, avec la dissolution de nitrate de chaux, de composé sensiblement plus stable qu'avec l'eau pure.

Influence de la nature du liquide sur la chaleur dégagée par l'absorption de l'ammoniaque.

Je me suis servi, pour ces recherches, d'un calorimètre à mercure de MM. Fabre et Silbermann, à deux moufles et à réservoir de fonte, de 20 centimètres de diamètre. Mon instrument n'a point, je le sais, le degré d'exactitude qu'on peut attendre des calorimètres à eau; mais il est d'un emploi très-commode et, malgré ses dimensions restreintes, il donne de bons résultats *dans les expériences comparatives qui ont la même durée.*

J'ai placé successivement, dans l'éprouvette calorimétrique, 30 centimètres cubes de divers liquides et j'y ai fait arriver, pendant 3 minutes, un courant continu de gaz ammoniac sec. J'ai noté chaque fois, et de la même manière, le déplacement du mercure dans le tube gradué de l'appareil, et j'ai déterminé, par la pesée de l'éprouvette calorimétrique, la quantité d'ammoniaque absorbée.

Le déplacement du mercure a été, dans chaque expérience, de 250 millimètres environ et la quantité de gaz absorbé de 2 grammes à peu près. En ramenant par le calcul l'effet calorifique à 1 gramme d'ammoniaque, on trouve les nombres suivants :

Eau pure		492 calories.
Dissolution de nitrate de chaux	(D = 1,208)	487 »
Dissolution de nitrate d'ammoniaque	(D = 1,275)	483 »
Dissolution de potasse	(D = 1,261)	479 »

Ces nombres sont remarquablement rapprochés les uns des autres. Il n'en serait pas ainsi si l'ammoniaque exer-

çait une action chimique sur les corps dissous, et se fixait dans leurs dissolutions à l'état de composés stables.

Cette étude est donc d'accord avec la précédente pour établir que *l'ammoniaque existe, dans tous ces liquides, au même état que dans l'eau*, c'est-à-dire probablement à l'état de composés instables en voie de dissociation.

Conclusions.

Le coefficient de solubilité de l'ammoniaque dans les dissolutions des alcalis ou des sels alcalins est tantôt moindre, tantôt plus grand que dans l'eau pure.

La différence entre le coefficient de solubilité de l'ammoniaque dans l'eau et dans des dissolutions plus ou moins concentrées d'un même alcali ou d'un même sel est proportionnelle au poids d'alcali ou de sel contenu dans un volume constant de liquide (mesuré avant l'absorption du gaz). Cette loi peut souffrir des exceptions pour les dissolutions extrêmement concentrées de certains corps; mais elle est vraie pour toutes celles dont le point d'ébullition ne dépasse pas 110 degrés centigrades.

L'ammoniaque se fixe, dans les dissolutions des alcalis ou des sels alcalins, au même état que dans l'eau.

Les expériences que j'exécute en ce moment feront savoir si ces conclusions sont applicables à d'autres gaz.

SUR LA SOLUBILITÉ DU SULFATE DE CHAUX ET SUR L'ÉTAT DE SURSATURATION DE SES DISSOLUTIONS [1];

PAR M. C. MARIGNAC.

Ayant eu accidentellement l'occasion de constater dans une dissolution de sulfate de chaux (concentrée par une évaporation lente) la présence d'une proportion de ce sel

(1) *Archives des Sciences de la Bibliothèque universelle*, octobre 1873.

bien supérieure à celle qui correspond à la solubilité admise, j'ai été conduit par là à faire quelques recherches sur ce sujet et à observer quelques faits qui me paraissent intéressants, soit au point de vue pratique, en raison des nombreuses circonstances dans lesquelles on peut rencontrer ce sel, soit théoriquement, pour montrer comment se modifient, pour des sels d'une très-faible solubilité, les phénomènes de sursaturation, qui n'ont guère été étudiés d'une manière suivie que pour des sels d'une grande solubilité.

Je dois d'abord indiquer les données diverses antérieures dont j'ai pu avoir connaissance sur ce sujet.

Berzélius, dans son *Traité de Chimie*, dit, sans en indiquer l'origine, que le sulfate de chaux est à peu près également soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, une partie de gypse se dissolvant dans 461,5 parties d'eau.

La même indication se retrouve dans le Traité de Gmelin, où elle est attribuée à Bucholz. Toutes les observations des autres auteurs prouvent que cette évaluation serait très-inexacte si elle se rapportait, comme il est dit dans ces deux Traités, au gypse; elle ne s'éloignerait, au contraire, pas beaucoup de la vérité si l'on attribuait ce chiffre au sulfate anhydre. Il est donc assez probable qu'il y a eu confusion sur ce point.

Le *Traité de Chimie* de Gmelin rapporte une autre évaluation de la solubilité du gypse; d'après Giess, ce sel se dissoudrait dans 380 parties d'eau froide et dans 388 parties d'eau bouillante (soit 481 et 491 pour une partie de sulfate anhydre).

D'après M. Tipp [1], l'eau de 15 à 20 degrés dissout $\frac{1}{388}$ de gypse ou $\frac{1}{492}$ d'anhydrite. Les dissolutions ne se

---

[1] *Jahresbericht von Liebig und Kopp*, p. 325; 1854. Je ne connais ce Mémoire que par le court extrait renfermé dans ce Recueil.

troublent pas par la chaleur, mais seulement après un certain degré de concentration; après refroidissement elles restent sursaturées.

M. Lecoq de Boisbaudran ([1]) a trouvé que le gypse se dissout à 12°,5 dans 397,4 parties d'eau (502,6 pour le sulfate anhydre). Il a constaté l'état de sursaturation des dissolutions de ce sel; toutefois, comme il préparait ses dissolutions sursaturées en mélangeant des dissolutions de chlorure de calcium et de sulfate de soude, on ne peut assurer que les résultats qu'il a obtenus fussent demeurés les mêmes pour des dissolutions ne renfermant pas de sels étrangers.

Toutes ces données, en admettant que les premières concernent le sulfate anhydre et non le gypse, ne s'éloignent pas beaucoup les unes des autres; mais j'ai à rappeler encore les résultats assez différents obtenus par un savant, connu d'ailleurs comme observateur consciencieux, M. Poggiale ([2]). Suivant lui, le sulfate de chaux présenterait un maximum de solubilité à la température de 35 degrés. La solubilité rapportée au sulfate anhydre serait

A	0°.......	1 : 488
	20.......	1 : 415
	35... ...	1 : 393
	100.......	1 : 461

La solubilité trouvée par M. Poggiale pour le sulfate de chaux à 20 degrés est en contradiction absolue avec toutes les autres observations. Nous verrons aussi que les autres déterminations indiquent une solubilité beaucoup trop grande. Il est évident que l'auteur a été induit en erreur par des phénomènes de sursaturation contre lesquels il ne s'est pas mis suffisamment en garde, et qui d'ailleurs, à cette époque (1843), n'étaient point connus comme ils le

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 173.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 463.

sont maintenant. Cependant le fait d'un maximum de solubilité entre 30 et 40 degrés est parfaitement exact, bien qu'il soit difficile à expliquer pour un sel dans lequel la proportion d'eau de cristallisation demeure invariable entre zéro et 100 degrés.

La détermination de la solubilité à la température ambiante n'offre aucune difficulté. Que l'on emploie du gypse cristallisé naturel réduit en poudre fine ou le sulfate de chaux en lamelles cristallines excessivement ténues et légères, que l'on obtient en précipitant par l'acide sulfurique une dissolution de chlorure de calcium, il suffit de les laisser digérer assez longtemps avec l'eau en agitant fréquemment pour obtenir des résultats invariables et identiques pour ces deux produits. Il faudrait bien se garder d'employer pour cet essai du gypse cuit qui donnerait naissance à une solution sursaturée.

Mais, lorsqu'on doit opérer à des températures différentes de celle de l'enceinte, on rencontre des difficultés dues à la formation de dissolutions sursaturées dont l'état de sursaturation persiste très-longtemps, même en présence d'un excès de sel solide, lorsque celui-ci n'est que déposé au fond de la dissolution. Il convient alors de n'opérer que sur le sulfate artificiel qui ne se dépose que très-lentement et d'en mettre un assez grand excès pour qu'il occupe presque tout le volume liquide. Dans ces conditions, après avoir maintenu la température stationnaire pendant quelques heures, en agitant quelquefois pour conserver l'état de suspension du sel, on évite toute sursaturation. En opérant ainsi, on est forcé de séparer ensuite une portion du liquide par une filtration rapide. Il est difficile sans doute d'éviter un changement de température pendant cette filtration; mais l'erreur qui peut en résulter n'est pas à comparer avec celles que pourrait produire un état de sursaturation. D'ailleurs, une fois la liqueur filtrée, il n'y a pas à craindre qu'elle laisse séparer du sel par refroidissement.

En opérant ainsi, j'ai obtenu les nombres suivants, exprimant la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre une partie de sulfate de chaux anhydre à diverses températures :

A 0°......	525	A 41°......	468
18......	488	53......	474
24......	479	72......	495
32......	470	86......	528
38......	466	99	571

Pour les déterminations à une température élevée, il faut opérer dans un ballon fermé pour éviter une évaporation qui amènerait une sursaturation, ou dans un ballon surmonté d'un long tube, pour que toutes les vapeurs condensées retombent dans le liquide, comme cela a eu lieu dans la dernière observation, avec une ébullition soutenue pendant deux heures ([1]).

Vu la très-faible solubilité du sel, et par suite la petitesse du poids du résidu de l'évaporation, l'erreur seule de la pesée peut entraîner une inexactitude des chiffres précédents atteignant près de 1 pour 100. Il en résulte que je ne pourrais indiquer exactement la température du maximum de solubilité. Entre 32 et 41 degrés, les résultats obtenus dans les nombreuses expériences que j'ai faites varient à peu près entre les mêmes limites, les différences étant de l'ordre des erreurs d'observation ; mais l'existence d'un maximum de solubilité entre ces températures ne peut être mise en doute.

On peut obtenir, dans des circonstances très-variées, des dissolutions sursaturées de sulfate de chaux.

Une dissolution saturée à froid, enfermée dans un ballon clos, peut être maintenue à une température voisine de l'ébullition pendant fort longtemps sans qu'il s'y forme aucun dépôt. Si le ballon est ouvert et qu'on porte la li-

---

([1]) Je me suis assuré d'ailleurs que le sel, qui a subi cette ébullition avec l'eau, n'a éprouvé aucun changement dans son degré d'hydratation.

queur à l'ébullition, elle ne commence à donner lieu à un dépôt et à des soubresauts qu'après qu'elle a subi un certain degré de concentration. La dissolution filtrée bouillante peut tenir des proportions de sel très-variables ($\frac{1}{370}$ à $\frac{1}{450}$) suivant que l'ébullition a mis plus ou moins vivement en suspension le sel déposé. Une fois filtrée, elle se maintient sans cristalliser après le refroidissement.

Par l'évaporation à chaud, sans ébullition, j'ai obtenu une dissolution retenant $\frac{1}{306}$ de sel.

Par l'évaporation à la température ordinaire dans le vide, la concentration a pu atteindre $\frac{1}{162}$, la majeure partie du gypse ayant cristallisé.

On obtient des dissolutions plus concentrées encore en faisant dissoudre, dans de l'acide sulfurique étendu, du carbonate de chaux en poudre fine. Dans un essai de ce genre, la liqueur filtrée après un quart d'heure d'agitation, et parfaitement neutre, tenait $\frac{1}{114}$ de sulfate de chaux; elle le laisse alors déposer en partie peu après la filtration. Au bout de vingt-quatre heures elle en retenait encore $\frac{1}{313}$.

Des résultats analogues se produisent quand on fait dissoudre dans l'eau du sulfate de chaux anhydre; mais ils varient beaucoup suivant le degré de calcination auquel il a été soumis, cette calcination tendant à rendre sa dissolution de plus en plus lente.

Si le gypse a été desséché à la plus basse température possible, par exemple à 135 ou 140 degrés, sa dissolution est immédiate. La dissolution, filtrée après dix minutes d'agitation, contient $\frac{1}{110}$ de sel et donne lieu à un dépôt dès qu'elle est filtrée. La partie non dissoute est entièrement convertie en sulfate hydraté.

Mais, si le gypse a été chauffé au rouge, il ne se redissout qu'avec une extrême lenteur. Au bout de vingt-quatre heures, la proportion dissoute n'atteint pas encore celle qui correspond au gypse hydraté; elle varie du reste ($\frac{1}{536}$ à $\frac{1}{598}$) suivant l'intensité de la calcination; mais il

continue à se dissoudre de jour en jour, de manière à former bientôt une dissolution sursaturée. L'accroissement du titre de cette solution trouve à son tour une limite, lorsqu'une portion du sel s'étant hydratée détermine par son contact une diminution de l'état de sursaturation. Dans diverses expériences, le maximum de concentration a atteint $\frac{1}{372}$, $\frac{1}{344}$, $\frac{1}{323}$ dans des intervalles variant de dix à trente jours. La solubilité revient ensuite à la longue au chiffre normal, mais elle ne l'atteint guère qu'après six ou huit mois ; tant qu'elle ne l'a pas atteint, on peut constater que l'excès de sel en contact avec la dissolution n'a pas encore repris la totalité de son eau de cristallisation.

L'anhydrite naturelle, réduite en poudre fine, se comporte comme le gypse calciné. J'ai obtenu, après un jour de contact avec l'eau, une dissolution tenant $\frac{1}{582}$. Le maximum a été de $\frac{1}{351}$, au bout de quarante jours. Au bout de huit mois la solubilité n'était pas encore revenue au chiffre normal, mais seulement à $\frac{1}{457}$. La portion d'anhydrite non dissoute a été analysée et contenait 17,53 pour 100 d'eau, tandis que le gypse devrait en renfermer 20,9. On y distinguait encore, à l'aide d'une forte loupe, des grains rectangulaires d'anhydrite au milieu de cristaux aciculaires de gypse.

L'état de sursaturation des dissolutions de sulfate de chaux est très-persistant lorsque l'excès de sel dissous n'est pas trop considérable. Des dissolutions tenant $\frac{1}{110}$ à $\frac{1}{150}$ de sel donnent lieu à un dépôt presque immédiat, soit dans des flacons fermés, soit au contact de l'air. Au-dessous de $\frac{1}{350}$ je ne les ai jamais vues cristalliser spontanément.

Une dissolution contenant $\frac{1}{283}$ de sel, contenue dans un flacon fermé, n'a commencé à donner un dépôt visible qu'au bout de quinze jours. La solubilité a été trouvée de $\frac{1}{312}$ au bout d'un mois, $\frac{1}{414}$ au bout de deux mois et $\frac{1}{446}$ après trois mois, bien qu'on l'eût souvent agitée avec le dépôt.

L'ébullition tend à diminuer la sursaturation sans la faire disparaître complétement.

A la température ordinaire une dissolution contenant $\frac{1}{227}$ a commencé au bout de douze heures à former un dépôt ; la solubilité est tombée à $\frac{1}{405}$ au bout de dix jours, à $\frac{1}{556}$ après vingt jours. La même dissolution, portée à l'ébullition, a donné aussitôt un abondant dépôt ; filtrée au bout de quelques minutes, elle retenait $\frac{1}{457}$ de sel.

Si l'on compare ces phénomènes à ceux que l'on observe pour des sels très-solubles, on est frappé surtout du peu d'influence qu'exerce, pour faire cesser la sursaturation, la présence d'un excès de sel cristallisé ; cependant on peut bien se rendre compte de cette différence. Pour un sel aussi peu soluble, il ne doit y avoir aucune différence appréciable de densité entre la dissolution normale et la dissolution sursaturée. Lors donc que le contact du sel solide fait cesser la sursaturation des particules les plus voisines de la dissolution, il n'en résulte aucun mouvement par courant ou par diffusion dans le reste de la liqueur, ou du moins un tel mouvement ne peut s'y propager qu'avec une extrême lenteur.

Cependant il est facile de s'assurer que la présence du sel solide exerce son influence habituelle, et que celle-ci n'est que ralentie. Dans une dissolution sursaturée tenant $\frac{1}{324}$ de sel, j'ai introduit quelques parcelles seulement de sulfate hydraté artificiel ; trois jours après le titre de la dissolution n'avait pas varié, et ces parcelles ne paraissaient pas avoir subi d'accroissement. J'ai ajouté alors une quantité du même sel suffisante pour occuper presque tout le volume liquide, et au bout de trois aûtres jours la dissolution était retombée au chiffre normal ; elle l'était probablement même depuis longtemps.

Sous ce rapport donc il n'y a entre les dissolutions sursaturées de sulfate de chaux et celles des sels très-solubles d'autre différence que celle qui résulte de la lenteur extrême avec laquelle cesse la sursaturation, par suite de

l'absence de changement sensible dans la densité des dissolutions.

Quant à savoir si l'influence du contact de l'air libre s'exercerait sur ces dissolutions comme sur celles des sels très-solubles, il ne m'a pas été possible d'y parvenir. En effet, en raison du long espace de temps nécessaire pour déterminer une cristallisation appréciable dans une dissolution sursaturée, on pourrait toujours l'attribuer à l'évaporation superficielle de cette dissolution.

ACTION DE L'AMALGAME DE SODIUM SUR UNE SOLUTION ALCOOLIQUE D'OXALATE D'ÉTHYLE;

PAR M. H. DEBUS ([1]).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

En traitant l'éther oxalique par l'amalgame de sodium, M. Friedländer a cru obtenir, en 1864, le sel de sodium d'un acide qu'il a nommé *glycolinique,* et qui ne différerait de l'acide oxalique que par 2 atomes d'hydrogène en plus. Cet acide aurait donc la composition

$$C^2H^4O^4 = CH(OH)^2 - CO.OH.$$

L'auteur, ayant répété ces expériences, n'a pas réussi à reproduire cet acide. En traitant l'éther oxalique dissous dans trois fois son volume d'alcool absolu, par l'amalgame de sodium ajouté par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur soit franchement alcaline, il a vu se former du glycolate de sodium sans trace d'un acide présentant les propriétés du prétendu acide glycolinique. La formation de l'acide glycolique, par réduction de l'oxalate d'éthyle, est facile à interpréter : l'oxalate d'éthyle se convertit en

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 109 (nouvelle série, t. XC, p. 109).

glycolate d'éthyle par l'action directe de l'hydrogène formé par la dissolution du sodium dans l'alcool.

$$\underbrace{\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Oxalate d'éthyle.}} + H^4 = \underbrace{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Glycolate d'éthyle.}} + C^2H^5OH.$$

Mais l'acide glycolique n'est pas le seul produit défini qui puisse se former dans ces circonstances par la réduction de l'acide oxalique. Indépendamment d'acides non encore caractérisés, l'auteur a constaté la formation de l'*acide tartrique* dans les conditions suivantes.

On traite l'oxalate d'éthyle, dissous dans l'alcool absolu, par une quantité d'amalgame de sodium insuffisante pour faire prendre à la liqueur une réaction alcaline; on fait en sorte qu'une petite quantité de la solution montre une réaction acide après l'addition d'eau et l'ébullition. Il se sépare dans ces conditions des sels de sodium qui communiquent bientôt à la liqueur une consistance gélatineuse ou onctueuse. On les sépare sous forme d'un précipité poisseux en mélangeant la liqueur avec de l'éther et une petite quantité d'eau. Pour retirer l'acide tartrique de ce précipité, l'auteur opère de la manière suivante : il le traite par l'eau et, après avoir filtré la liqueur, il la fait bouillir; elle devient acide, ce qui indique la présence de l'éthyloxalate de sodium que l'eau chaude décompose. La liqueur est ensuite précipitée successivement par l'acétate de chaux et puis par l'acétate de plomb, et chacun des précipités est recueilli séparément. L'eau mère renferme de l'acide glycolique. Le précipité plombique renferme un acide qui paraît se rapprocher de l'acide désoxalique de M. Löwig; le précipité calcaire renferme du tartrate de chaux qu'on est parvenu à en extraire en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau. Les solutions refroidies laissent déposer, au bout de quelques heures, de petits cristaux qui ressemblent au tartrate de chaux par

leurs propriétés physiques et chimiques. Ces cristaux présentent la composition exprimée par la formule $2(C^4H^4CaO^6)+7H^2O$. A 140 degrés, ils retiennent 2 molécules d'eau de cristallisation. L'auteur regarde ce sel comme identique avec le tartrate de chaux ordinaire, mais il n'a pas isolé l'acide et ne donne aucune indication concernant ses propriétés optiques.

Quant à sa formation par l'action de l'hydrogène naissant sur l'éther oxalique, on peut l'interpréter par l'équation suivante :

$$2\left\{\underbrace{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Ether oxalique.}}\right. + H^4 = \underbrace{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Ether tartrique.}} + \underbrace{2C^2H^5.OH.}_{\text{Alcool.}}$$

L'auteur suppose que c'est l'éther glyoxylique qui prend naissance transitoirement et comme produit intermédiaire dans la réaction de l'hydrogène sur l'éther oxalique et que l'action ultérieure de l'hydrogène convertit cet éther en éther tartrique.

$$\underbrace{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Ether oxalique.}} + H^2 = \underbrace{\begin{matrix}COH\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Ether glyoxylique.}} + \underbrace{C^2H^5.OH.}_{\text{Alcool.}}$$

$$2\left\{\underbrace{\begin{matrix}COH\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Ether glyoxylique.}}\right. + H^2 = \underbrace{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Ether tartrique.}}$$

A l'appui de cette manière de voir, il cite les recherches récentes de M. Brunner sur la composition de l'acide désoxalique que M. Löwig avait décrit autrefois comme

un des produits de l'action d'hydrogène naissant sur l'éther oxalique. Cet acide renferme les éléments de 3 molécules d'acide glyoxylique, plus 2 atomes d'hydrogène.

SUR UNE NOUVELLE COMBINAISON POSSÉDANT LA COMPOSITION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE;

PAR M. O. LANGE [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

La propriété bien connue de l'épichlorhydrine de fixer par addition directe certains corps, tel que l'acide chlorhydrique, avec formation de dichlorhydrine, a engagé l'auteur à étudier l'action de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine. Il n'a point réussi à former ainsi la cyanochlorhydrine; mais il a observé une réaction aussi intéressante qu'inattendue et qui donne naissance à un polymère de l'acide cyanhydrique.

Parties égales d'acide prussique anhydre et d'épichlorhydrine ont été enfermées dans des tubes, lesquels ont été exposés à la lumière solaire. Au bout de trois mois, le contenu avait noirci et s'était solidifié. On a mêlé avec de l'eau et l'on a agité le tout avec de l'éther qui a dissous la nouvelle combinaison. Celle-ci a été obtenue en plus grande quantité lorsqu'on a chauffé les tubes pendant quinze jours, de 40 à 60 degrés au bain-marie, jusqu'à ce que le produit fût devenu solide. A une température plus élevée, on n'a rien obtenu. La masse noire ayant été traitée comme il a été dit précédemment, on a obtenu des cristaux en évaporant la solution éthérée. Ces cristaux ont été purifiés par dissolution dans l'eau, puis dans l'alcool. Malgré plusieurs cristallisations, ils ont conservé une couleur rouge brun, rouge grenat par transmission. Cristallisés dans l'alcool, ils avaient une épaisseur de 2 millimè-

[1] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. VI, p. 95; février 1873.

tres. Leur composition était sensiblement celle de l'acide cyanhydrique. Toutefois les analyses ont donné des résultats incorrects, circonstance due probablement à la facilité avec laquelle la masse se décompose en donnant un résidu charbonneux.

Les cristaux dont il s'agit se dissolvent aisément dans l'eau et dans l'alcool chaud, difficilement dans l'éther. Leur solution est neutre. Lorsqu'on les chauffe avec l'eau, ils se décomposent en séparant des flocons bruns. Chauffés, ils se décomposent avec une sorte de détonation en répandant une odeur d'acide prussique. Traités par l'hydrate de baryte, ils dégagent de l'ammoniaque en même temps qu'il se sépare du carbonate de baryte. Lorsqu'on fait passer dans la solution un courant de gaz carbonique, on en précipite toute la baryte et il reste en dissolution un corps dont la composition et les propriétés répondent à celle du *glycocolle*. Les cristaux de ce corps croquent sous la dent et possèdent une saveur sucrée. Sa solution ajoutée à du sulfate de cuivre empêche la précipitation de ce sel par la potasse. Il donne des combinaisons avec les acides oxalique, nitrique, chlorhydrique. Le chlorhydrate forme des combinaisons doubles avec les chlorures de mercure et de platine. La solution aqueuse, soumise à l'ébullition avec de l'oxyde de cuivre, a donné un sel de cuivre dont l'analyse conduit à la formule

$$(C^2H^4AzO^2)^2Cu + H^2O:$$

ce sont bien là les propriétés du glycocolle.

Cette dernière réaction jointe aux données (un peu incorrectes encore) de l'analyse conduit à penser que le corps qui prend naissance par la transformation de l'acide cyanhydrique sous l'influence de l'épichlorhydrine est un polymère de l'acide cyanhydrique. S'il en est ainsi, la formation du glycocolle s'explique à l'aide de l'équation suivante :

$$C^3H^3Az^3 + BaH^2O^2 + H^2O = \underbrace{C^2H^5AzO^2}_{\text{Glycocolle.}} + BaCO^3 + 2AzH^3.$$

Il est probable que ce polymère de l'acide prussique représenterait une combinaison de deux groupes cyaniques avec un groupe isocyanique.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE SULFURE DE CARBONE. NOUVEAUX DÉRIVÉS DE L'ACIDE SULFOCARBONIQUE;

PAR MM. H. HLASIWETZ ET KACHLER (¹).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur le sulfure de carbone en présence du camphre, il se forme un composé cristallin particulier $C^2H^{10}Az^4S^3$, qui ne prendrait pas naissance par l'action seule de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone. Le camphre agit ici, comme on disait autrefois, par simple contact. Son mode d'action demeure inexpliqué.

Pour obtenir les cristaux dont il s'agit, on abandonne à lui-même, dans des flacons bouchés, après l'avoir bien agité, un mélange de 2 grammes de camphre, de 20 grammes de sulfure de carbone, de 40 grammes d'ammoniaque. Au bout de quelques heures, il se dépose des cristaux qui possèdent la composition indiquée. Purifiés par cristallisation dans une petite quantité d'eau, ils se présentent sous forme de magnifiques prismes clinorhombiques incolores, déliquescents et qui se décomposent spontanément à la longue. Ces cristaux sont le sel ammoniacal d'un sulfure

$$\left.\begin{matrix} AzH^2-CS \\ AzH^2-CS \end{matrix}\right> S$$

que l'auteur nomme sulfure de thiuram (le groupe AzH^2–CS étant désigné sous le nom de thiuram); leur solution donne avec une solution de sulfate de cuivre un précipité jaune serin, qui est le sel cuivrique correspondant au sel ammo-

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 137 (nouvelle série, t. XC); février 1873.

niacal. Sous l'influence des oxydants faibles, tels que le chlorure ferrique, la solution du sel ammoniacal laisse déposer des paillettes brillantes d'un corps $C^2H^4Az^2S^4$, que l'auteur considère comme un disulfure de thiuram. Enfin il a constaté la formation d'un sel d'aniline correspondant au sel ammoniacal, en mélangeant simplement de l'aniline, du sulfure de carbone et de l'ammoniaque. Il se forme dans ce mélange des cristaux prismatiques qui augmentent bientôt au point que le tout se prend en masse. Purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, ce corps se présente sous forme de beaux prismes vitreux, mais qui sont mélangés avec un produit de décomposition qui n'est autre que la sulfocarbanilide ou diphénylsulfo-urée.

$$CS\left\{\begin{array}{l}AzH.C^6H^5\\AzH.C^6H^5\end{array}\right.$$

Le sel ammoniacal formé par l'action réciproque du sulfure de carbone et de l'ammoniaque, en présence du camphre, prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$4AzH^3 + 2CS^2 = C^2H^{10}Az^4S^3 + H^2S.$$

Sa constitution et celle de ses dérivés sont exprimées par les formules suivantes :

$\begin{array}{l}AzH^2-CS\diagdown\\ \quad\quad H\diagup\end{array}S$	Sulfhydrate de thiuram (acide sulfo-carbamique).
$\begin{array}{l}AzH^2-CS\diagdown\\AzH^2-CS\diagup\end{array}S$	Sulfure de thiuram (non isolé).
$\begin{array}{l}AzH\,(AzH^4)-CS\diagdown\\AzH\,(AzH^4)-CS\diagup\end{array}S$	Sulfure d'ammonium-thiuram (sel ammoniacal).
$\begin{array}{l}AzHCu-CS\diagdown\\AzHCu-CS\diagup\end{array}C$	Sulfure de cupro-thiuram.
$\begin{array}{l}AzH\,(AzH^3.C^6H^5)-CS\diagdown\\AzH\,(AzH^3.C^6H^5)-CS\diagup\end{array}S$	Sulfure de phénylammonium-thiuram.
$\begin{array}{l}AzH^2-CS\diagdown\\AzH^2-CS\diagup\end{array}S^2$	Disulfure de thiuram.
$AzH^2-CS-AzH^2$	Thiuram-amine (urée sulfurée).

ÉTUDES DE DOUBLE RÉFRACTION. — VÉRIFICATION DE LA LOI D'HUYGHENS ;

Par M. ABRIA.

INTRODUCTION.

La loi de la double réfraction dans les uniaxes, connue sous le nom de *loi d'Huyghens*, n'a été vérifiée jusqu'à présent, par les physiciens qui s'en sont occupés, par Malus en particulier, que dans des sections déterminées, parallèles ou perpendiculaires à l'axe, ou faisant avec la section principale des angles connus, et, de plus, presque toujours par la méthode du transport. Il ne peut exister aucun doute sur la vérité de cette loi, confirmée par les mesures directes qui ont été prises et aussi par les conséquences auxquelles conduisent les expériences de polarisation chromatique. Néanmoins, il m'a paru qu'il n'était pas inutile de chercher à la vérifier, dans un cas aussi général que possible, avec toute la précision que comporte l'état actuel de la Science, malgré les difficultés, bien prévues, de calcul qui ne peuvent manquer de se présenter. Les expériences que j'ai faites dans ce but forment l'objet de ce travail et s'appliquent à deux substances seulement, le spath d'Islande et le quartz, l'une négative, l'autre positive.

Concevons une substance biréfringente taillée sous la forme d'un prisme (*fig.* 5, *Pl. II*) offrant cinq angles dièdres, d'environ 60 degrés (cette condition n'est pas essentielle), l'axe ayant, du reste, une direction quelconque. Si l'on mesure, pour une raie déterminée, pour la raie D, par exemple, l'indice de réfraction de chacun des rayons, en amenant, pour ce rayon, le prisme dans la position du minimum de déviation, on devra trouver, quelle que soit l'arête réfringente, une valeur constante de l'indice pour l'un d'eux, lequel sera l'ordinaire et se trouvera ainsi déter-

miné. De plus, le prisme étant dans la position du minimum de déviation pour le rayon ordinaire, l'incidence du rayon extérieur sur la surface de cristal sera connue, puisqu'elle répondra à un angle de réfraction égal à la moitié de l'angle du prisme : dès lors, si l'on mesure l'angle que forment entre eux les rayons émergents, ordinaire et extraordinaire, à leur sortie du prisme, il suffira de comparer cette valeur, fournie par l'observation, à celle à laquelle conduit l'application de la loi d'Huyghens ; s'il y a concordance, il ne pourra rester de doute sur l'exactitude de cette loi.

Tel est le principe de la méthode que j'ai suivie et dont je vais exposer les résultats. Les mesures ont été prises avec un goniomètre de précision, construit par MM. Brunner frères, qui donne les 10 secondes.

Indiquons d'abord les formules qui permettent de calculer la direction du rayon extraordinaire.

Formules qui font connaître la direction du rayon extraordinaire.

Soient (*fig.* 1, *Pl. II*)

A point d'incidence ;

AA′ direction de la partie de l'axe située dans le cristal ;

XAX″ projection de l'axe sur la face d'incidence ;

AX projection de AA′, choisie pour demi-axe des x positifs ;

AZ portion intérieure de la normale, choisie pour demi-axe des Z positifs ;

AY demi-axe des Y positifs (si l'on suppose un observateur couché dans le plan des XZ, les pieds en A, la droite vers l'axe des X, la gauche vers celui des Z, il verra devant lui l'axe AY) ;

AI rayon incident faisant l'angle i avec la portion extérieure de la normale et par suite $180° - i$ avec AZ ;

HAH′ projection de AI sur la face d'incidence;

$\varphi = XAH$ (cet angle est compté de AX vers AY et peut varier de zéro à 360 degrés);

$\gamma = A'AZ$ angle des portions intérieures de l'axe et de la normale;

$AH' = \frac{1}{\sin i}$;

H′T normale à AH′ dans le plan de la face d'incidence;

AE rayon réfracté extraordinaire;

E′AE″ projection de AE sur la face d'incidence;

$r' = EAZ$ angle du rayon réfracté extraordinaire avec la normale;

$\varphi' = TAX'' = XAE''$ angle de la projection de AE avec le demi-axe des x négatifs.

Les formules auxquelles conduit la loi d'Huyghens, et pour la démonstration desquelles je renvoie soit au *Traité de Physique mathématique* de Biot, soit à celui de M. Billet, sont les suivantes :

$$(1) \qquad \cot\varphi' = \frac{\cot\varphi}{e^2 A} - \frac{Be}{A o \sin i \sin\varphi}\sqrt{A - \sin^2 i(e^2 A \sin^2\varphi + \cos^2\varphi)},$$

$$(2) \qquad \operatorname{tang} r' = \frac{e \sin i \sin\varphi}{o \sin\varphi' \sqrt{A - \sin^2 i\,(e^2 A \sin^2\varphi + \cos^2\varphi)}},$$

$$(3) \qquad A = \frac{1}{e^2}\cos^2\gamma + \frac{1}{o^2}\sin^2\gamma,$$

$$(4) \qquad B = \left(\frac{1}{e^2} - \frac{1}{o^2}\right)\sin\gamma\cos\gamma,$$

o étant la vitesse du rayon ordinaire, laquelle est constante dans toutes les directions;

e étant celle de l'extraordinaire, lorsque le plan d'incidence est perpendiculaire à l'axe;

A est positif; B est positif pour les cristaux positifs, et négatif pour les négatifs.

Pour appliquer ces formules, il est nécessaire de connaître les valeurs de γ, de φ et de i. Cette dernière se calculera

sans difficulté lorsqu'on aura mesuré l'angle λ du prisme, puisque l'angle de réfraction ordinaire correspondant à l'angle i est égal à la moitié de λ.

Pour déterminer φ, concevons que l'on fasse tomber sur la face d'incidence et normalement à cette face un rayon polarisé. Il se divisera généralement en deux qui éprouveront la réflexion totale sur l'une des faces opposées et donneront naissance à quatre images, deux provenant du rayon ordinaire et les deux autres de l'extraordinaire. Ces dernières disparaîtront lorsque le plan de polarisation du rayon incident sera parallèle à la section principale de la face d'incidence [1]; si donc on fait tourner le Nicol polarisant, monté d'ailleurs sur un cercle divisé, on pourra mesurer φ avec une exactitude suffisante pour le calcul des formules (1) et (2).

Les images ordinaire et extraordinaire se reconnaissent aisément dans le spath et le quartz; mais toute incertitude à cet égard peut être levée avec une substance de nature quelconque. On peut, en effet, par la méthode connue du minimum de déviation, reconnaître préalablement celle des deux images qui est l'ordinaire et la suivre lorsque le rayon est normal à la face d'incidence au lieu de lui être oblique.

La connaissance des valeurs de φ sur les deux faces d'un même angle dièdre suffit pour déterminer la direction de l'axe; car celui-ci n'est autre que la ligne d'intersection des sections principales de ces deux faces. Cette direction une fois calculée, on peut en déduire la valeur de φ pour les trois autres faces, ce qui fournit des expériences de vérification.

---

[1] Je n'ai pas cru devoir insister sur la formation des quatre images, qui résulte des lois de la réflexion totale dans les cristaux biréfringents. Pour la démonstration, très-simple du reste, de la propriété qui permet de déterminer φ, je renvoie à une Note insérée au t. IX des *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*.

Concevons (*fig.* 2) trois axes coordonnés dont deux, ceux des P et des Q, sont situés dans la face ACFD, celui des Q coïncidant avec l'arête AD, et le troisième, l'axe des Z, étant dirigé dans l'intérieur du cristal. Appelons α, β, γ les angles de l'axe AO du cristal avec ces trois axes coordonnés.

Menons trois axes semblables dans la face ABED : l'un, celui des Q, sera commun aux deux systèmes. Soient α', β', γ' les angles de AO avec ces nouveaux axes.

Soient AX_1 et AX'_1 les projections de AO sur les plans des PQ et P'Q.

Le triangle sphérique POX_1 renferme

$$\begin{aligned} PX_1 &= \varphi, \\ OP &= \alpha, \\ OX_1 &= 90^\circ - \gamma, \\ PX_1O &= 90^\circ, \end{aligned}$$

et donne

$$\text{(I)} \qquad \cos\varphi = \frac{\cos\alpha}{\sin\gamma}.$$

Le triangle $P'OX'_1$ renferme de même

$$\begin{aligned} P'X'_1 &= \varphi', \\ OP' &= \alpha', \\ OX'_1 &= \gamma' - 90^\circ, \\ P'X'_1O &= 90^\circ \end{aligned}$$

et donne

$$\text{(II)} \qquad \cos\varphi' = \frac{\cos\alpha'}{\sin\gamma'}.$$

Le triangle sphérique Z'ZO renferme

$$\begin{aligned} ZZ' &= \lambda \text{ angle des deux faces}, \\ ZO &= \gamma, \\ Z'O &= \gamma', \\ ZZ'O &= \varphi', \\ Z'ZO &= 180^\circ - \varphi, \end{aligned}$$

et donne

$$\text{(III)} \quad \begin{cases} \cot\chi = \cos\lambda \tang\varphi' \\ \tang\gamma = \dfrac{\tang\lambda \cos\chi}{\cos(180^\circ - \varphi - \chi)}; \end{cases}$$

$$\text{(IV)} \quad \begin{cases} \cot\chi' = -\cos\lambda \tang\varphi, \\ \tang\gamma' = \dfrac{\tang\lambda \cos\chi'}{\cos(\varphi' - \chi')}. \end{cases}$$

On a de plus

$$\text{(V)} \quad \begin{cases} \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos\gamma = 1, \\ \cos^2\alpha' + \cos^2\beta' + \cos\gamma' = 1; \end{cases}$$

on calculera γ et γ' à l'aide de (III) et (IV); α et α' par (I) et (II); β et β' par (V). On devra trouver $\beta = \beta'$.

En suivant une marche analogue, on trouvera les valeurs de φ pour les trois autres faces.

Ainsi (*fig.* 3), pour la face BCFE, le triangle ZZ″O renferme

$$\begin{aligned} ZZ'' &= \lambda' \text{ angle dièdre suivant CF}, \\ ZO &= \gamma, \\ ZZ''O &= \varphi, \end{aligned}$$

et donne l'angle cherché $OZ''Z = \varphi''$ par

$$\tang OZ''Z = \frac{\tang\varphi \sin\chi}{\sin(\lambda' - \chi)}$$

$$\tang\chi = \frac{\cos\alpha}{\cos\gamma}.$$

Pour la face ABC, même figure, menons la droite AZ_1 normale au plan ABC; elle le sera également à AC ou AP et sera comprise dans le plan des QZ. Le triangle sphérique OZZ_1 renferme

$$\begin{aligned} ZZ_1 &= \lambda''' \text{ angle dièdre suivant AC}, \\ ZO &= \gamma, \\ Z_1ZO &= 90^\circ + \varphi, \end{aligned}$$

et donne l'angle cherché $OZ_1Z = \varphi'''$ par

$$\tang\psi = \cos(90^\circ + \varphi)\tang\gamma = - \sin\varphi \tang\gamma,$$

$$\tang OZ_1Z = \frac{\tang(90^\circ + \varphi)\sin\psi}{\sin(\lambda''' - \psi)} = - \frac{\cot\varphi \sin\psi}{\sin(\lambda''' - \psi)}.$$

Il n'est pas inutile de remarquer que l'angle φ''', correspondant à la face ABC, se mesure en mettant AC vertical.

Pour la face DEF, même figure, menons DZ_2 normale au plan DEF; elle sera comprise dans le plan des QZ. Le triangle sphérique OZZ_2 renferme

$$ZZ_2 = \lambda^{\text{IV}} \text{ angle dièdre suivant DF},$$
$$ZO = \gamma,$$
$$Z_2ZO = 90 - \varphi,$$

et donne l'angle cherché $OZ_2Z = \varphi^{\text{IV}}$ par

$$\tang\psi_1 = \cos(90 - \varphi)\tang\gamma = \sin\varphi \tang\gamma,$$

$$\tang OZ_2Z = \frac{\tang(90 - \varphi)\sin\psi_1}{\sin(\lambda^{\text{IV}} - \psi_1)} = \frac{\cot\varphi \sin\psi_1}{\sin(\lambda^{\text{IV}} - \psi_1)}.$$

Les valeurs de ψ et de ψ_1 diffèrent de 180 degrés; par suite, celles de OZ_1Z et OZ_2Z ne sont pas en général égales entre elles, malgré la similitude des formules qui donnent $\tang OZ_1Z$ et $\tang OZ_2Z$: elles le sont néanmoins lorsque $\gamma = 90^\circ$.

Ainsi, φ et φ' étant déterminés par l'observation pour deux faces, dont l'angle dièdre est connu, on peut en conclure la direction de l'axe du cristal et celles de φ'', φ''', φ^{IV} qui se rapportent aux trois autres faces et dont la comparaison avec l'expérience fournit des moyens de vérification qu'il ne faut pas négliger.

Si l'on suppose qu'un rayon incident sur la face CADF sorte par la face BADE (*fig.* 2 et 3), on pourra calculer, par les formules (1), (2), (3), (4), les valeurs de φ' et de r' qui déterminent la direction du rayon extraordinaire.

Celui-ci arrivera sur la face d'émergence et les valeurs de φ' et r' deviendront pour cette face φ'_1 et r'_1 qu'il faudra calculer.

Représentons (*fig.* 4) par PAQ, P'AQ les faces d'incidence et d'émergence, AZ, AZ' les normales à ces deux faces, AO la direction de l'axe et AE celle du rayon extraordinaire, que je suppose relevé au-dessus du plan ZAZ', ce qui arriverait pour un cristal négatif.

AX_1 étant la projection de l'axe sur la face d'incidence, $PAX_1 = \varphi$.

Le plan EAZ prolongé coupe cette face suivant la droite AP_1 et l'angle $P_1AX_1 = \varphi'$.

De même, AX'_1 étant la projection de l'axe sur la face d'émergence, $P'AX'_1 = \varphi_1$, quantité connue.

Le plan Z'AE prolongé coupe cette face suivant la droite AP_2 et $P_2AX'_1 = \varphi'_1$.

Le triangle sphérique ZEZ' renferme

$$\begin{aligned} ZZ' &= \lambda, \text{ angle dièdre suivant AQ ou AD}, \\ ZE &= r', \\ Z'E &= r'_1, \\ EZZ' &= 180 - (\varphi - \varphi'), \\ EZ'Z &= \varphi'_1 - \varphi_1, \end{aligned}$$

et donne les deux quantités inconnues r'_1 et $\varphi'_1 - \varphi_1$ par

$$(5)\qquad \left\{ \begin{aligned} \tang\varepsilon &= -\tang\lambda\cos(\varphi - \varphi') \\ \cos r'_1 &= \frac{\cos\lambda\cos(r' - \varepsilon)}{\cos\varepsilon} \end{aligned} \right\} \text{ pour } r'_1$$

et

$$(6)\qquad \left\{ \begin{aligned} \tang\eta &= -\tang r'\cos(\varphi - \varphi') \\ \tang(\varphi'_1 - \varphi_1) &= -\tang(\varphi - \varphi')\frac{\sin\eta}{\sin(\lambda - \eta)} \end{aligned} \right\} \text{ pour } \varphi'_1 - \varphi_1;$$

d'où l'on déduira φ'_1.

Le rayon réfracté extraordinaire qui arrive sur la face d'émergence correspond à un rayon incident extérieur qui

tombe sur cette même face sous les angles φ_2 et i_1. Pour les calculer, il suffit de résoudre les formules (1) et (2) par rapport à φ et i, et l'on obtient

$$(7)\quad \cot\varphi_2 = e^2 \frac{B' + A' \cos\varphi'_1 \operatorname{tang} r'_1}{\sin\varphi'_1 \operatorname{tang} r'_1},$$

$$(8)\quad \sin^2 i_1 = \frac{A' o^2 \operatorname{tang}^2 r'_1 \sin^2\varphi'_1}{e^2 \sin^2\varphi_2 + (e^2 A' \sin^2\varphi_2 + \cos^2\varphi_2)\, o^2 \operatorname{tang}^2 r'_1 \sin^2\varphi'_1};$$

A′ et B′ ayant pour valeurs

$$(9)\qquad A' = \frac{1}{e^2}\cos^2\gamma' + \frac{1}{o^2}\sin^2\gamma',$$

$$(10)\qquad B' = \left(\frac{1}{e^2} - \frac{1}{o^2}\right)\sin\gamma'\cos\gamma',$$

γ' représente l'angle que forment les parties intérieures de l'axe et de la normale à la face d'émergence. Cet angle se calcule au moyen du triangle ZOZ′ (*fig.* 4) qui renferme

$$\begin{aligned} ZZ' &= \lambda, \\ OZ &= \gamma, \\ OZZ' &= 180 - \varphi, \\ OZ' &= 180 - \gamma', \end{aligned}$$

et donne

$$(11)\qquad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tang}\xi &= -\operatorname{tang}\lambda\cos\varphi, \\ \cos\gamma' &= -\frac{\cos\lambda\cos(\gamma - \xi)}{\cos\xi}. \end{aligned} \right.$$

Malgré le nombre et la complication des formules, les calculs se font sans trop de difficultés ; mais je dois prévenir qu'il importe d'examiner dans chaque cas avec attention le sens suivant lequel doivent être comptés les angles φ et, par suite, la valeur qui doit leur être attribuée. Ces angles doivent être comptés du demi-axe positif AX (*fig.* 1) vers le demi-axe positif AY, les directions des trois demi-axes étant déterminées comme je l'ai indiqué plus haut, dans la légende de la *fig.* 1.

En général, φ_2 diffère très-peu de φ_1, c'est-à-dire que le

plan mené par le rayon émergent et la normale à la face d'émergence est, à fort peu près, parallèle au plan d'incidence : cette remarque peut être de quelque utilité dans les calculs.

Application au spath.

Le prisme de spath ABCDEF (*fig.* 5) a pour valeurs de ses angles dièdres :

Suivant	AD..........	59°.58'.37"
»	CF..........	60. 0. 3
»	BE..........	60. 9.47
»	AC..........	59.56.27
»	DF..........	59.57.55

Les valeurs de φ, comptées à partir de l'horizon ou du plan d'incidence, mesurées sur chacune des faces, ont été trouvées égales respectivement à

38°.41'	pour la face	ACFD
26.14	»	ABED
52. 3	»	CBEF
33.16	»	ABC
54. 7	»	DEF

Les directions des sections principales sont représentées (*fig.* 6, 7, 8, 9, 10) telles que l'observation les a données; le rayon polarisé est supposé tomber sur chaque face perpendiculairement au plan du tableau.

Si l'on mène par le point A les trois axes coordonnés AP, AQ, AZ (*fig.* 2) et si l'on calcule, avec les valeurs de φ obtenues pour les deux faces ACFD, ABED, les angles α, β, γ que forme l'axe du cristal avec ces trois axes, on obtient

$$\alpha = 56^\circ.45'$$
$$\beta = 63.58$$
$$\gamma = 44.37$$

Cette valeur de γ est celle qui convient à la face ACFD considérée comme naturelle. Je dois dire que la valeur trouvée d'abord pour φ sur la face ABED donnait pour γ une valeur très-peu différente de 44°37′ (45° 1′); j'ai pensé dès lors que, dans le travail du prisme, la face ACFD formait une des faces naturelles du rhomboèdre de spath et n'avait pas été modifiée : j'ai donc adopté $\gamma = 44°37'$ et c'est en combinant cette valeur avec 38°41′, qui convient à φ pour la face ACFD, que j'ai obtenu les valeurs de φ pour les différentes faces. Les nombres ainsi trouvés seront employés dans les calculs ultérieurs; ils diffèrent, du reste, très-peu de ceux qui ont été observés. Voici les résultats de la comparaison :

	Calcul.	Observation.
	° ′	° ′
Face ABED.............	26.14	26.28
» CBEF.............	52. 3	52. 2
» ABC...............	33.16	32.31
» DEF...............	54. 7	52.36

D'après les valeurs α, β, γ, l'axe AO (*fig.* 5) se trouve dirigé à partir de A dans l'intérieur du cristal, un peu au-dessous de la face ABC.

L'indice ordinaire, mesuré sur chacun des angles dièdres et qui dans le spath se rapporte à l'image la plus déviée, a été trouvé égal à

1,65804	suivant	AD
1,65851	»	CF
1,65818	»	BE
1,65820	»	AC
1,65792	»	DF

Ces valeurs sont peu différentes et justifient la première conséquence de la loi d'Huyghens. La moyenne des quatre premières est 1,65823, qui diffère peu de 1,65850, et 1,65846 données par Rudberg et M. Mascart. La température peut aussi avoir influé sur les différences que pré-

sentent les nombres ci-dessus avec ceux des autres observateurs.

Je me suis servi dans les calculs qui suivent, pour les vitesses ordinaire et extraordinaire, des valeurs suivantes :

$$o = 0,602954,$$
$$e = 0,672744,$$

qui se déduisent des nombres donnés par Rudberg et M. Mascart, savoir

$$n_o = 1,65850,$$
$$n_e = 1,48645.$$

Chacun des angles dièdres fournit deux expériences de comparaison, la face d'incidence dans la première devenant face d'émergence dans la seconde. Il ne sera pas inutile de donner, avec quelques détails, les calculs relatifs à l'un des angles, afin que la marche suivie soit parfaitement comprise.

Calcul de l'angle d'écart des rayons émergents ordinaire et extraordinaire suivant l'arête AD.

Premier cas. — Face d'incidence CADF } (*fig.* 11 et 12).
» d'émergence BADE }

Données :

$$\varphi = 38°.41'$$
$$\lambda = 59.58.37''$$
$$\gamma = 44.37$$

Les axes des X, des Y et des Z sont dirigés comme l'indique la *fig.* 11.

Le rayon extérieur tombe sous l'incidence $i = 55° 59' 30''$ déterminé par $\sin i = \frac{1}{o} \sin \frac{59° 58' 37''}{2}$. Au moyen des for-

mules (1), (2), (3), (4), on trouve

$$\begin{aligned} A &= 2{,}47646 \\ B &= -0{,}27052 \\ \varphi' &= 36^\circ 13' 50'' \\ \varphi - \varphi' &= 2^\circ 27' 10'' \\ r' &= 36^\circ 25' 27'' \end{aligned}$$

φ' étant plus petit que φ, le rayon extraordinaire s'élève en partant de A au-dessus du plan d'incidence ; le plan mené par ce rayon et la portion intérieure de la normale à la face CADF vient couper la face d'incidence au-dessous de AC.

Les formules (5), (6), (11) donnent

$$\begin{aligned} r'_1 &= 23^\circ.37'.13'', \\ \varphi'_1 - \varphi_1 &= 3.38.10, \\ \gamma' &= 83.11.30. \end{aligned}$$

Les directions des axes coordonnés pour la face d'émergence sont représentées *fig.* 12. D'après la marche du rayon extraordinaire, il est aisé de voir que le plan mené par ce rayon et la normale intérieure AZ à la face d'émergence doit couper la face d'incidence au-dessus du plan horizontal. On a, pour les données relatives à cette face,

$$\begin{aligned} \varphi' &= 360^\circ - 26^\circ 14, \\ \varphi'_1 &= 360^\circ - (26^\circ 14' + 3^\circ 38' 10'') = 360^\circ - 29^\circ 52' 10'', \\ A' &= 2{,}74302, \\ B' &= -0{,}06369. \end{aligned}$$

On déduit de ces valeurs à l'aide des formules (7) et (8)

	φ_2	$= 26^\circ.13'.56''$ laquelle diffère peu de $26^\circ 14$
	i_1	$= 41.47.53$
d'ailleurs	i	$= 55.59.30$
par suite	$i - i_1 =$	$14.11.37$
l'observation a donné		$14.10.30$
Différence...............		$1.\ 7$

Second cas. — Face d'incidence BADE,
» d'émergence CADF.

En suivant la même marche, on trouve les valeurs suivantes :

$i = 55°59'30''$ la même que précédemment,
$\varphi = 360° - 26°14'$,
$\lambda = 59°58'37''$,
$\gamma = \gamma'$ du cas précédent $83°11'30''$.

A et B ont les valeurs de A′ et B′ du cas précédent; par suite,

$$
\begin{aligned}
\varphi' &= 360° - 30°.14'.25'' \\
\varphi - \varphi' &= 360 - 4.\ 0.25 \\
r' &= 360 - 29.42.49 \\
r'_1 &= 360 - 30.22.57
\end{aligned}
$$

Pour la face d'émergence, les valeurs de γ', A′, B′ sont égales à celles de γ, A, B, adoptées pour le premier cas; on a de même

	φ_1	$= 38°.41'$
	$\varphi'_1 - \varphi_1$	$= 3.55.37$
	φ'_1	$= 34.45.23$
on trouve	φ_2	$= 38.41$
	i_1	$= 42.37.24$
on a d'ailleurs	i	$= 55.59.30$
ainsi l'angle des deux rayons		$= 13.22.\ 6$
l'observation a donné		$= 13.22.20$

Ces deux exemples sont suffisants pour qu'il ne puisse rester aucune incertitude sur la marche à suivre. Je résume dans le tableau I les résultats des calculs. Il m'a paru bon de consigner ici les diverses valeurs obtenues, afin qu'on pût les contrôler plus facilement.

Les dix expériences faites avec le prisme de spath offrent avec le calcul des différences comprises entre une et sept minutes, les valeurs calculées surpassant en général les valeurs observées. Si l'on réfléchit au nombre des formules que l'on est obligé d'employer pour suivre la marche du rayon extraordinaire depuis son entrée dans le prisme jusqu'à sa sortie, aux variations que la température amène dans les valeurs des vitesses ordinaire et extraordinaire et dans les angles du prisme, variations auxquelles je n'ai pas eu égard, enfin aux erreurs des mesures, on ne peut, je crois, s'empêcher de considérer les résultats de ces expériences comme de nature à confirmer l'exactitude de la loi d'Huyghens.

Tabl

Résumé des expérien

NUMÉROS des expériences.	ARÊTE.	FACE d'incidence.	FACE d'émergence.	ANGLE des faces ou λ.	i	γ	A	B négatif.	φ	$\varphi - \varphi'$	r'
1	AD	CADF	BADE	59°.58'.37"	55°.59'.30"	44°.37'	2,47646	0,27052	38° 41'	2°.27'.10"	36°.2.
2	»	BADE	CADF	59.58.37	55.59.30	83.11.30	2,74302	0,06369	360° — 26° 14'	4. 0.25	29.4'
3	CF	ACFD	BCFE	60. 0. 3	56. 1.21	44.37	2,47646	0,27052	180° + 38° 41'	—10.29.24	29.5
4	»	BCFE	ACFD	60. 0. 3	56. 1.21	33.49.37	2,37722	0,25023	180° + 52° 3'	— 9.37. 7	32.4
5	BE	ABED	CBEF	60. 9.47	56.13.53	83.11.30	2,74302	0,06369	180° — 26° 14'	6.31.33	28.
6	»	CBEF	ABED	60. 9.47	56.13.53	33.49.37	2,37722	0,25023	360° — 52° 3'	— 4.21. 1	37.3
7	AC	FCAD	BCA	59.56.27	55.59.18	44.37	2,47646	0,27052	360° — 51° 19'	— 3.40.40	36.4
8	»	BCA	FCAD	59.56.27	55.59.18	88.39. 4	2,75032	0,01273	33° 16'	— 5.40.26	29.3
9	DF	ADFC	EDF	59.57.55	55.58.37	44.37	2,47646	0,27052	180° — 51° 19'	11.26.35	31.3
10	»	EDF	ADFC	59.57.55	55.58 37	42.34.51	2,45726	0,26958	180° — 54° 7'	11.16	32.

…tes sur le spath.

…GLE du …yon …raor-…aire …vec …axe.	r_1	γ'	A′	B′ négatif.	φ_1	$\varphi'_1 - \varphi_1$	φ_2	i_1	$i - i_1$ Calcul.	$i - i_1$ Observation.	Différences.
…° ′ 6.19	23°37′13″	83°11′30″	2,74302	0.06369	360°— 26°14′	3°38′10″	26°13′56″	41°47′53″	14°11′37″	14°10′30″	1′ 7″
…8.50	30.22 57	44.37	2,47646	0,27052	38°41′	3.55.37	38.41	42.37.24	13.22. 6	13.22.20	— 0.14
…2.13	30.50.54	33.49.37	2,37722	0.25023	180° — 52°3′	—10.13	52. 3	52. 6.30	3.54.51	3.51.20	3.31
…2.42	28. 2.15	44.37	2,47646	0,27052	180° + 38°41′	11. 5.43	38.41	51.59.55	4. 1.26	3.58.10	3.16
…0. 8	32.22.54	33.49.37	2,37722	0,25023	52°3′	— 5.43.48	52. 2.40	45.10. 7	11. 3.46	11. 3.10	0.36
…4.32	22.49.45	83.11.30	2,74302	0 06369	180° — 26°14′	— 6.50.41	180° — 26°12′33″	44.11	12. 2.53	12.10.30	7.37
…3.21	23.16.52	88.39. 4	2,75032	0,01273	180°— 33°16′	— 5.34.50	180° — 32°32′46″	42.32.12	13.27. 6	13.34.40	— 7.34
…1. 9	30.32.23	44.37	2,47646	0,27052	360°— 51°19′	5.31.18	360° — 51°19′	43. 2.55	12.56.23	12.49.56	6.33
… 56	29.24.54	42.34.51	2,45726	0,26958	180°— 54°7′	—12.13.37	180° — 54°7′	50.28.32	5.30. 5	5.27.20	2.45
….20	28.55.36	44.37	»	»	180°— 51°19′	—12.23.50	180° — 51°18′2″	50.28.40	5.29.57	5.23.50	6. 7

Application au quartz.

J'ai suivi pour le quartz la même marche que pour le spath; mais dans ce cas, la double réfraction étant moins énergique, chaque angle dièdre ne donne lieu qu'à une expérience de vérification. Quelle que soit la face d'incidence, l'angle d'écart des deux rayons émergents est le même; du moins, les différences sont de l'ordre des incertitudes inévitables des observations.

De plus, les formules peuvent être simplifiées.

$\varphi - \varphi'$ étant très-petit, on a sensiblement dans les formules (5)

$$\varepsilon = \lambda,$$

et par suite

$$r'_1 = \lambda - r';$$

de même dans les formules (6)

$$\eta = r' \quad \text{et} \quad \varphi'_1 - \varphi_1 = \varphi - \varphi'.$$

Les valeurs des angles dièdres pour le prisme de quartz ABCDEF (*fig.* 5) sont

Suivant	AD.........	59°.57′ ″
»	CF.........	60. 0.59
»	BE.........	60. 4.46
»	AC.........	59.59.37
»	DF.........	59 57.25

Les valeurs de φ, mesurées sur chaque face dans le même sens que pour le spath, ont été trouvées égales respectivement à

57°.57′	pour la face	ACFD (*fig.* 13),
73.10	»	ABED (*fig.* 14),
73.10	»	CBEF (*fig.* 15),
49.40	»	ABC (*fig.* 16),
49.40	»	DEF (*fig.* 17).

Les angles α, β, γ que forme la direction de l'axe menée par le point A avec les trois axes AP, AQ, AZ (*fig.* 2) sont

$$\alpha = 57^\circ.57',$$
$$\beta = 32.\ 3,$$
$$\gamma = 90.$$

La face ACFD est, dans ce cas, une face naturelle.

Les résultats des expériences faites avec le prisme de quartz sont consignés dans le tableau II, n°s 1 à 5, et conduisent à la même conséquence que ceux du tableau I. La plus forte différence est de 41 secondes et n'excède pas les incertitudes des observations.

J'ai adopté

$$n_o = 1,54418$$
$$n_e = 1,55328$$

La première s'accorde parfaitement avec mes propres expériences.

Table

Résumé des expérienc

NUMÉROS des expériences.	ARÊTE.	ANGLE des deux faces ou λ.	i	γ	A	B positif.	φ	$\varphi - \varphi'$	r'	ANGLE du rayon avec l'a
1	AD	59°.57′ ″	50°.29′.22″	90°. 0′	2,38449	0,0	57°57′	18°.13′	29°.52′.39‴	60°. 7
2	CF	60. 0.59	50.33.34	90. 0	2,38449	0,0	57°57′	18.13	29.54.39	60. 5
3	BE	60. 4.46	50.37.32	62.19	2,39053	0,01160	180°— 73°.10′	37. 0	29.53.58	58.1
4	AC	59.59.37	50 32. 6	42.47	2,39993	0,01403	49°40′	17.51	29.37.27	31.2
5	DF	59.57.25	50.29.47	42.18	2,39992	0,01403	360°— 49° 40′	17.51	29.36.22	64.3

Cas du prisme de quartz ayant l'

6	CC′	59.52.20	50.24.28	24.57	»	»	»	»	29.52.37	4.5
7	BB′	65. 2.55	56. 7.23	90	»	»	»	»	32.40.37	57.
8	AA′	55. 6.35	45 35.18	90	»	»	»	»	27.41.35	62.

tes sur le quartz.

r'_1	γ'	A′	B′	φ_1	φ_2	i_1	$i_1 - i$ Calcul.	Observation.	Différences.
. 4.17″	62°.39′.32″	2,39054	0,01150	360° − 72° 36′	360° − 72° 36′ 22″	51°.15′.17″	45′.55″	46′.15″	20″
. 6.28	62.38.10	2,39044	0,01153	360° − 73° 10′	360° − 73° 10′ 19″	51.19.38	46. 4	46.25	21
.10.48	63	2,39031	0,01140	180° − 73° 10′	180° − 73° 8′ 52″	51.13.33	36. 1	35.53	8
.22.10	90	2,38449	0,0	360° − 31° 45′	360° − 32° 31′	51.12.55	40.49	41	11
.21. 3	90	2,38449	0,0	32° 3′	32° 31′	51.10.33	41.46	40. 5	41

allèle au plan d'incidence.

.59.43	34.53.25	»	»	»	»	50.24.40	12	10″ à 20″	inappréciab.
.22.18	24.57	»	»	»	»	56.50.41	43.18	42.55	23
.25	34.53.25	»	»	»	»	46. 8	32.42	31.45	57

J'ai fait, de plus, trois autres expériences de vérification avec un prisme de quartz ABC A′B′C′ (*fig.* 18), présentant seulement trois angles dièdres, dans lequel l'axe est sensiblement parallèle à l'arête AB d'une des bases. Le rayon de lumière se propageait donc, lorsque la réfraction s'effectuait suivant l'arête opposée CC′, dans une direction presque parallèle à l'axe et il était intéressant de voir si la loi se vérifiait encore dans ce cas.

Les formules générales doivent alors être modifiées.

La formule (1) donne $\varphi' = 0$ lorsque $\varphi = 0$, et alors la formule (2) donne, pour $\tang r'$, une valeur se présentant sous la forme $\frac{0}{0}\cdot$

Si l'on admettait qu'à la limite le rapport $\frac{\sin\varphi}{\sin\varphi'}$ tend vers l'unité, on aurait

$$\tang r' = \frac{e \sin i}{o\sqrt{A - \sin^2 i}};$$

mais il est aisé de s'assurer que cette formule est inexacte; car, si l'on pose

$$\sin i = \frac{1}{o}\sin\gamma,$$

ce qui revient à admettre que le rayon ordinaire se propage suivant l'axe, on obtient

$$\tang r' = \frac{e^2}{o^2}\tang\gamma,$$

au lieu de $r' = \gamma$ que l'on devrait trouver.

Il faut donc, dans ce cas, rechercher la formule qui donne la vraie valeur de $\tang r'$ et le mieux est de la calculer directement, ce qui ne présente du reste aucune difficulté.

Je crois inutile de donner les formules qui font connaître les valeurs de r' et de i_1. Les résultats des expériences sont

consignés dans le tableau II, n°s 6, 7 et 8 et conduisent à la même conséquence. Le prisme qui m'a servi est lévogyre.

La double réfraction circulaire ou elliptique du quartz devrait amener théoriquement la bifurcation de chacun des deux rayons. Le calcul fait voir que cette bifurcation doit être très-petite. Elle était insensible dans mes expériences et je n'ai pas eu à m'en occuper. Du reste, elle n'infirmerait pas la vérification de la loi.

Les expériences contenues dans ce Mémoire peuvent être regardées comme vérifiant la loi d'Huyghens, du moins en ce qui concerne les directions des rayons ordinaire et extraordinaire. Le paragraphe suivant a pour objet une vérification qui peut se faire immédiatement, celle de la direction des vibrations des rayons réfractés ordinaires.

DIRECTION DES VIBRATIONS DES RAYONS RÉFRACTÉS.

J'ai eu l'occasion de m'assurer, dans le cours des expériences relatives à la vérification de la loi d'Huyghens, qu'il y a souvent une grande différence entre les azimuts des plans de polarisation du rayon incident correspondant à l'extinction du rayon ordinaire ou extraordinaire réfracté suivant que l'incidence est normale ou oblique. J'ai pensé qu'on pouvait déduire de cette différence une vérification de la théorie de la double réfraction donnée par Fresnel et j'ai pris, à ce point de vue, quelques mesures que je vais rapporter.

D'après cette théorie, pour avoir la direction des vibrations ordinaires et extraordinaires correspondant à un rayon incident, il suffit de décrire, en prenant pour centre le point d'incidence, l'ellipsoïde inverse des vitesses, ou ellipsoïde de Plücker, et de faire dans la surface, par le même centre, deux sections parallèles, l'une au front de l'onde ordinaire, l'autre à celui de l'onde extraordinaire.

Les deux axes, d'espèces différentes, des ellipses ainsi obtenues sont les directions cherchées.

Le rayon tombant sur une face quelconque du prisme sous l'incidence qui correspond au minimum de déviation pour l'image ordinaire, concevons le plan d'incidence, lequel est perpendiculaire à l'arête AQ (*fig.* 2), et supposons (*fig.* 19) que AP représente la trace du plan d'incidence sur la face du cristal, AZ la normale à cette face, AI et AR les rayons incident et réfracté ordinaires. L'ellipsoïde inverse des vitesses, dont le centre est en A, doit être coupé par un plan perpendiculaire à AR : soit AS l'axe $\frac{1}{o}$ de l'ellipse d'intersection ; cet axe donne la direction suivant laquelle sont dirigées les vibrations du rayon ordinaire. Or, si l'on conçoit le plan SAI mené par le rayon incident AI et AS, lorsque les vibrations de AI seront contenues dans ce plan, elles pourront être décomposées en deux, l'une suivant AS, l'autre suivant AI : ces dernières, qui sont longitudinales, ne produisant pas de lumière, toute celle qui tombe passera dans l'image ordinaire, et l'image extraordinaire sera éteinte ou du moins n'aura qu'une faible intensité. Or le triangle sphérique KLM renferme

$$\text{KML} = 90^\circ,$$
$$\text{ML} = 90^\circ + \rho - i,$$
$$\text{MK} = \varepsilon = \text{angle de l'axe AS avec AM},$$

lequel peut être calculé à l'aide de l'équation de l'ellipse d'intersection ou par la méthode que j'indique plus loin. On peut donc calculer KLM par la formule

$$\tang \text{KLM} = \tang \varepsilon \operatorname{cos\acute{e}c} (90 + \rho - i)$$
$$= \frac{\tang \varepsilon}{\cos (i - \rho)}.$$

$\psi =$ KLM sera l'azimut du plan des vibrations du rayon

incident pour lequel l'image extraordinaire sera éteinte, cet angle étant compté à partir du plan d'incidence.

La valeur de ψ donnée par le calcul devra concorder avec l'observation.

Lorsque le rayon rencontre la face d'incidence sous l'angle de déviation minimum, les angles i et ρ se déterminent aisément; pour calculer l'angle ψ, il suffit donc de connaître $\varepsilon =$ SAM.

La marche qui m'a paru la plus simple consiste à calculer par les formules ordinaires l'angle des deux droites AM et AS; la première est l'intersection du plan d'incidence PAZ par le plan perpendiculaire au rayon réfracté AR; la seconde est comprise dans le plan de l'équateur de l'ellipsoïde inverse des vitesses, équateur normal à l'axe du cristal, et dans le plan normal à AR; elle résulte donc de l'intersection de ces deux plans.

Si l'on choisit pour axes coordonnés (*fig.* 2) AP ou AX, AQ ou AY et AZ, et si l'on définit la direction de l'axe AO du cristal par les angles déjà connus φ et γ, on trouve pour l'équation du plan perpendiculaire à cet axe, c'est-à-dire du plan de l'équateur de l'ellipsoïde inverse des vitesses,

$$y = -\frac{1}{\operatorname{tang}\varphi}x - \frac{1}{\operatorname{tang}\gamma\sin\varphi}z,$$

et pour celle du plan perpendiculaire au rayon réfracté AR (*fig.* 19)

$$x = \frac{1}{\operatorname{tang}\rho}z,$$

en désignant par ρ l'angle de réfraction du rayon ordinaire.

Ces deux équations sont celles de la droite AS, et l'on peut substituer à la première

$$y = -\frac{1}{\sin\varphi\operatorname{tang}\rho}\left(\cos\varphi + \frac{\operatorname{tang}\rho}{\operatorname{tang}\gamma}\right)z;$$

celle de la droite AM (*fig.* 19) est d'ailleurs

$$x = \frac{1}{\text{tang}\,\rho}\,z.$$

On déduit de ces équations

$$\cos\varepsilon = \sqrt{\frac{1 + \text{tang}^2\rho}{1 + \text{tang}^2\rho + \dfrac{1}{\sin^2\varphi}\left(\cos\varphi + \dfrac{\text{tang}\,\rho}{\text{tang}\,\gamma}\right)^2}}$$

et

$$\text{tang}\,\varepsilon = \frac{\cos\rho}{\sin\varphi}\left(\cos\varphi + \frac{\text{tang}\,\rho}{\text{tang}\,\gamma}\right),$$

et par suite

$$\text{tang}\,\psi = \frac{\cos\rho}{\sin\varphi\cos(i-\rho)}\left(\cos\varphi + \frac{\text{tang}\,\rho}{\text{tang}\,\gamma}\right).$$

Le tableau III renferme les résultats des expériences faites pour la vérification de la formule qui donne tang ψ. La cinquième colonne contient $90° - \varphi$, au lieu de φ, parce que, ψ étant l'azimut du plan de vibration pour lequel se produit l'extinction de l'image E sous l'incidence i, il m'a paru qu'il était préférable de comparer cette valeur à celle de l'azimut pour lequel a lieu l'extinction de la même image sous l'incidence normale. Je n'ai pas donné les valeurs de ε : leur différence avec celles de ψ est de 2 degrés environ, $i - \rho$ étant égal à peu près à 20 degrés.

Les observations ont été faites de la manière suivante. Le prisme étant réglé de manière à pouvoir observer sous l'incidence zéro et sous l'incidence i, on commençait par la première ; on mesurait sur le cercle divisé du Nicol polarisant l'azimut d'extinction de l'image E, en prenant plusieurs séries de mesures, soit dans un sens, soit dans l'autre et faisant tourner le vernier de 180 degrés. On répétait la même série d'opérations, le prisme ayant été amené dans la position du minimum de déviation. La sixième colonne renferme les différences observées entre les moyennes des azimuts ainsi déterminés. L'observation elle-même indi-

quait du reste si ψ était plus grand ou plus petit que $90 - \varphi$: c'est en ajoutant à $90^\circ - \varphi$ ou en en retranchant, suivant les cas, la variation inscrite dans la sixième colonne, qu'on a obtenu les valeurs observées de ψ, inscrites dans la septième. J'ai préféré cette marche à celle qui consiste à mesurer directement ψ, parce que la variation de $90^\circ - \varphi$ à ψ se détermine avec exactitude. La huitième colonne contient les valeurs calculées de ψ, et la neuvième, l'excès de l'observation sur le calcul.

L'angle de AS avec AM (*fig.* 19), mesuré au-dessus de AM, peut varier de zéro à 180 degrés, de sorte que la variation de $90^\circ - \varphi$ à ψ peut atteindre la même valeur. Elle est, par exemple, de $122^\circ 30'$ dans la quatrième observation; mais j'ai toujours compté pour ψ le plus petit angle KLM; c'est celui que donne immédiatement l'observation.

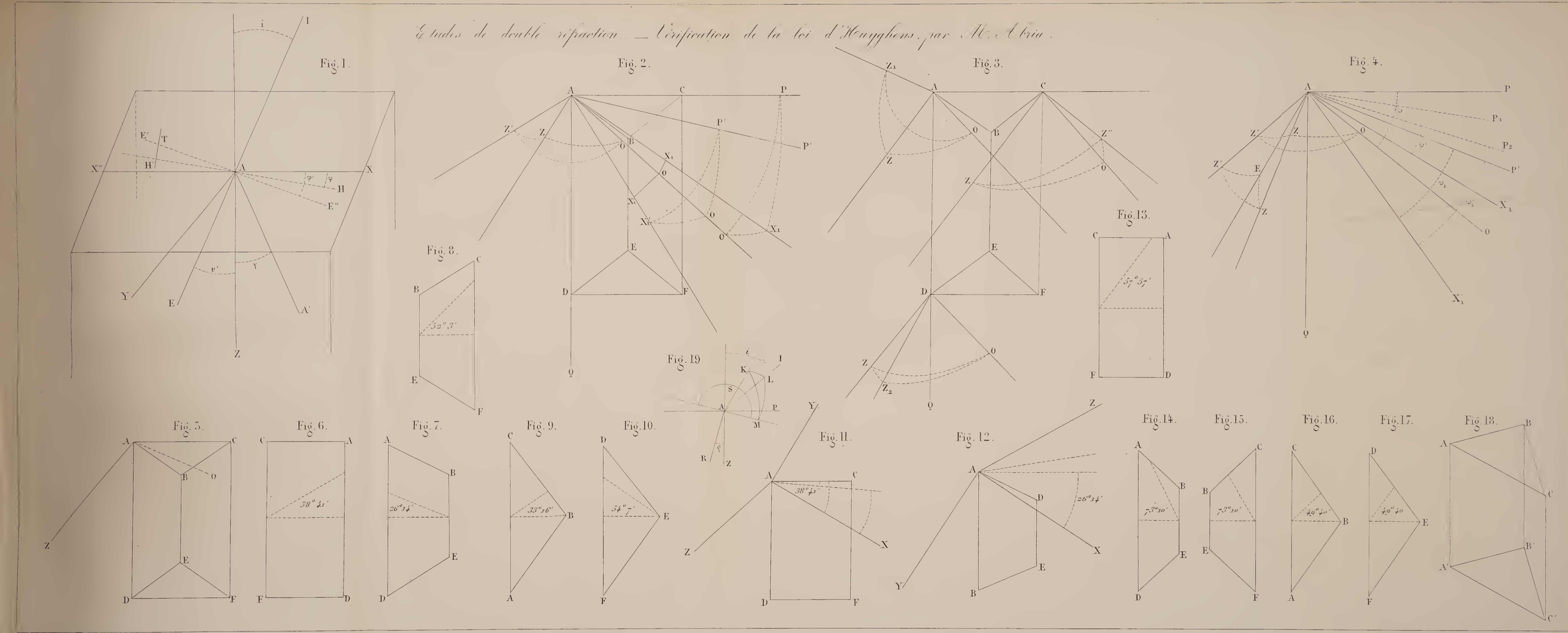
L'examen des nombres de la sixième colonne du tableau III fait voir qu'il y a souvent une grande différence entre les azimuts d'extinction de l'image E, suivant que le rayon polarisé rencontre la surface du cristal sous l'incidence normale ou sous l'incidence i. Néanmoins les valeurs calculées de ψ sont tantôt supérieures, tantôt inférieures aux valeurs observées et de quantités assez petites. Il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit ici d'expériences photométriques très-délicates, et qui n'admettent pas, dans tous les cas, une très-grande précision, parce que l'image ne disparaît pas toujours et se réduit à un minimum. De plus, il importe de remarquer la forme de l'expression qui donne tang ψ et qui renferme cotang φ : de sorte qu'une incertitude sur φ en amène une correspondante sur ψ.

Je crois donc pouvoir conclure de ces observations que la théorie des ondes se trouve aussi confirmée dans les cristaux uniaxes en ce qui concerne les mouvements vibratoires des rayons réfractés ordinaires.

Tableau III.

Azimuts d'extinction de l'image E sous l'incidence normale (90° — φ) et sous celle du minimum de déviation (ψ), comptés à partir du plan d'incidence.

NUMÉRO des expériences.	ARÊTE.	FACE d'incidence.	FACE d'émergence.	90° — φ.	VARIATION OBSERVÉE de l'azimut d'extinction lorsqu'on passe de l'incidence normale à l'incidence oblique.	ψ observé.	ψ calculé.	EXCÈS de l'observation sur le calcul.
				Spath.				
1	AD	CADF	BADE	51°.19'	16°.18'	67°.37'	64°.36'	+ 3°. 1'
2	"	BADE	CADF	63.46	1.37	65.23	64.36	47
3	CF	ACFD	BCFE	51.19	25.42	14. 3	16.46	— 2.43
4	"	BCFE	ACFD	37.57	122.30	1 .33	16.46	2.47
5	BE	ABED	CBEF	63.46	34	63.12	61. 1	2.11
6	"	CBEF	ABED	37.57	21.21	59.18	61. 3	— 1.45



Imp. P. Méa, r. St Victor, 70, Paris.

Gravé par Méa

7	AC	FCAD	BCA	38.41	16.25	55. 6	56.12	— 1. 6
8	"	BCA	FCAD	56.44	20	56.24	56.11	13
9	DF	ADFC	EDF	38.41	37.27	1.14	2.51	— 1.37
10	"	EDF	ADFC	35.53	36.55	1. 2	2.50	1.48
				Quartz.				
1	AD	"	"	32. 3	1. 6	30.57	30. 4	53
2	CF	"	"	32. 3	1.15	30.48	30. 4	44
3	BE	"	"	16.50	17.33	43	46	— 3
4	AC	"	"	40.20	17	57.20	57. 3	17
5	DF	"	"	40.20	16 46	57. 6	57. 3	— 9

DU MOUVEMENT ASCENSIONNEL SPONTANÉ DES LIQUIDES DANS LES TUBES CAPILLAIRES (SUITE) [1];

PAR M. C. DECHARME,
Professeur de Physique à l'Ecole supérieure des Sciences et au Lycée d'Angers.

II. — PARTIE THÉORIQUE.

1. *Nature du mouvement.*

Après les expériences réalisées, il reste à déterminer la nature du mouvement dans le phénomène observé. Ce mouvement est-il comme celui des corps lancés de bas en haut, c'est-à-dire uniformément retardé, ou bien est-il irrégulier?

Dans le premier cas, la détermination se ramène à une question de Mécanique fort simple; car le mouvement, dans cette circonstance, pouvant être représenté par une parabole, ayant pour abscisses les temps, et pour ordonnées les longueurs des colonnes liquides soulevées par capillarité aux temps correspondants, il n'y aurait plus, pour chaque liquide soumis à l'expérience, qu'à chercher la valeur numérique du paramètre de la parabole qui représenterait toujours le mouvement correspondant. La courbe, sans changer de nature, ne ferait d'ailleurs que changer plus ou moins de forme, d'étendue et de développement, lorsqu'on ferait varier l'espèce et la température du liquide, le diamètre et l'inclinaison du tube.

Dans le second cas, la courbe figurative du mouvement n'étant plus une parabole, il s'agit alors de déterminer par l'expérience ou l'analyse mathématique ou au moins empiriquement la nature de cette courbe, c'est-à-dire la relation

[1] Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 228.

générale qui existe entre la longueur d'une colonne liquide soulevée par capillarité au bout d'un temps déterminé et le temps lui-même, puis celle qui lie la vitesse au temps. Il faudra aussi trouver, pour chaque liquide type, les valeurs numériques des constantes en fonction desquelles les temps ou les espaces seront exprimés, constantes dépendant de la nature du liquide, de sa température ainsi que du diamètre et de l'inclinaison du tube, et probablement encore de quelques propriétés physiques ou chimiques de ce liquide (telles que la densité, la fluidité, le point d'ébullition ou de congélation, la chaleur spécifique, le pouvoir réfringent, l'équivalent, etc.). Ces constantes pourront peut-être à leur tour faire connaître les relations qui existent entre les propriétés physiques ou chimiques précédentes et les phénomènes capillaires. Enfin il faudra trouver, s'il est possible, une expression de la force capillaire elle-même.

Or, pour savoir si le mouvement qui nous occupe est uniformément ou irrégulièrement varié, il suffit d'examiner le tableau suivant des résultats d'une série d'expériences faites, par exemple, avec le tube III, dans des conditions identiques du reste :

Tube III (diamètre $= 0^{mm},18639$); $\alpha = 90^{\circ}$; $\theta = 8^{\circ},7$.

TEMPS en secondes.	HAUTEURS capillaires	TEMPS en secondes.	HAUTEURS capillaires.	TEMPS en secondes.	HAUTEURS capillaires.
	mm		mm		mm
1.....	35	10.....	106,5	60 ...	157,3
2.....	53	12.....	113,15	70... .	158,7
3.....	64,5	14.....	118,7	80.....	159,6
4.....	73,7	16.....	123,4	90....	160,2
5.....	81,46	18.....	127,5	100.....	160,6
6.....	88	20.....	131,1	110.....	161
7.....	93,7	30.....	143,4	120.....	161,3
8.....	98,4	40.....	150,3	130....	161,5
9.....	102,7	50.....	154,7	140....	161,6

On verra facilement, en prenant pour ordonnées les longueurs des colonnes liquides soulevées et pour abscisses les temps correspondants, et construisant la courbe à l'aide de quelques points, on verra, dis-je, immédiatement, que l'on n'a pas affaire à une parabole, ce qu'il sera d'ailleurs facile de vérifier en constatant numériquement que les ordonnées ne sont nullement proportionnelles aux carrés des abscisses. Si, pour certains liquides, les courbes figuratives du mouvement offrent quelque ressemblance avec la parabole dans la première phase de leur développement, elles en diffèrent de plus en plus à mesure que le temps augmente, de sorte que leurs dernières parties se rapprochent plutôt de l'hyperbole. Nous verrons, d'ailleurs, par la formule théorique, que ces courbes sont des logarithmiques.

Le mouvement ascensionnel spontané des liquides dans les tubes capillaires est donc bien un mouvement irrégulier ; et ce mouvement qui est, de tous les phénomènes relatifs à la capillarité, le plus difficile à observer, se présente à nous avec une grande complexité, avec des difficultés, on peut dire, de premier ordre, tant au point de vue expérimental que sous le rapport théorique.

Je n'ai pas la prétention de lever toutes ces difficultés et de résoudre complétement un problème de cette nature.

Je me propose seulement de trouver pour ce phénomène une expression analytique qui concorde avec l'expérience d'une manière satisfaisante.

Passons maintenant à la recherche de cette formule théorique.

2. *Équation générale du mouvement ascendant des liquides dans les tubes capillaires.*

Hypothèses fondamentales. — Nous admettrons d'abord que la force désignée sous le nom de *capillarité,* qui détermine l'ascension des liquides dans les tubes capillaires, est

constante pendant toute la durée du mouvement, les circonstances expérimentales restant les mêmes. Cette force peut être mesurée par le poids, ou la tendance à la chute, de la colonne liquide soulevée. Nous admettrons ensuite qu'un liquide, s'élevant spontanément dans un tube capillaire, atteint toujours la même hauteur verticale, quelle que soit l'inclinaison de ce tube, supposé d'ailleurs parfaitement cylindrique dans toute l'étendue considérée.

Notation. — Représentons par

ω la section normale du tube,

a l'inclinaison de ce tube par rapport à l'horizon,

h la longueur finale de la colonne liquide soulevée par capillarité,

y la longueur de la colonne liquide soulevée au bout du temps t,

v la vitesse de la colonne liquide au temps t, et dans le sens de la longueur du tube,

$v \sin a$, la vitesse en hauteur verticale,

δ la densité du liquide,

g l'intensité de la pesanteur au lieu d'observation.

Action capillaire. — D'après ce qui précède, l'action capillaire peut être représentée par

$$g\delta\omega h \sin\alpha$$

Cette force est à chaque instant diminuée du poids de la colonne soulevée; ce poids a pour expression

$$g\delta\omega y \sin a$$

en valeur absolue, mais sa composante, directement opposée à l'action capillaire, est

$$g\delta\omega y \sin a.$$

Force motrice F. La force motrice de la colonne liquide au temps t est donc

$$F = g\delta\omega \sin a\,(h - y).$$

Cette force agit non-seulement sur la colonne liquide qui se trouve dans le tube au temps t, pour en déterminer le mouvement, en faire varier la vitesse et vaincre les frottements contre les parois ; mais elle produit, en outre, dans la masse liquide du vase, les mouvements nécessaires à la formation de cette colonne, et, en quelque sorte, à son étirage à travers l'orifice du tube, circonstances qu'il faut introduire, comme autant de termes élémentaires, dans l'équation générale du mouvement.

Variation de la quantité du mouvement de la colonne liquide. — Au temps t, la longueur de la colonne liquide soulevée étant y et sa vitesse v, la masse $\delta\omega y$ possédera une quantité de mouvement $\delta\omega y v$. Au temps $(t+dt)$, la masse sera $\delta\omega\,(y+dy)$, la vitesse $(v+dv)$, la quantité de mouvement $\delta\omega\,(y+dy)\,(v+dv)$. La quantité de mouvement gagnée pendant le temps dt sera donc

$$\delta\omega[(y+dy)(v+dv)-vy] \quad \text{ou} \quad \delta\omega\,(y\,dv+v\,dy+dv\,dy)$$

ou, en négligeant $dv\,dy$ en présence des autres termes,

$$\delta\omega\,(y\,dv+v\,dy),$$

ou enfin

$$\delta\omega\,d(vy).$$

Résistance due au frottement. Son travail. — Pendant le mouvement, le liquide frotte, sinon contre les parois du tube, au moins contre les molécules liquides dont le tube a été préalablement mouillé. Soit f le coefficient de frottement par unité de pression et de vitesse ; la valeur du frottement de la colonne liquide y, pendant l'unité de temps, aura pour expression, comme travail,

$$g\omega\delta f v y \cos\alpha,$$

puisque la pression, ou composante du poids, normale aux parois du tube, est

$$g\omega\delta y\cos a.$$

Sa variation différentielle sera

$$dg\omega\delta f v y \cos a, \quad \text{ou} \quad g\omega\delta f \cos a\, d(vy).$$

La valeur f dépend de la nature physique et chimique du liquide, si les parois du tube en ont été préalablement imprégnées ; elle dépend, en outre, de la nature des parois du tube, si ce dernier n'a pas été mouillé ; enfin la température peut aussi faire varier ce coefficient.

Quantité de mouvement de la masse liquide du réservoir. — La formation de la colonne liquide dans le tube n'a point lieu sans que la masse dans le réservoir n'en soit ébranlée, et sans qu'il y ait là, par suite, absorption d'une certaine quantité de mouvement. Si toute la portion ébranlée dans le réservoir entrait dans le tube, il n'y aurait pas lieu de s'occuper de cette quantité de mouvement, qui serait implicitement comprise dans celle de la colonne liquide ; mais il n'en est pas ainsi : il se forme, dans la masse liquide du vase, des remous qui, se propageant jusqu'aux parois, viennent, par le frottement, y perdre la force vive dont ils sont animés. Il est impossible de tenir compte mathématiquement de cette perte. Pour ne pas être arrêté par ce point de la question, nous supposerons que ces mouvements dans le réservoir sont proportionnels au débit par le tube ; en sorte que leur intégrale puisse être exprimée par

$$\omega\delta v \times (\text{const.} = \text{C}).$$

L'expérience, par les valeurs qu'elle donne à C, démontrera la plus ou moins grande exactitude de ce *postulatum*.

Travail de l'étirage. — L'étirage du liquide, pour la formation de la colonne tubulaire, donne lieu aussi à une absorption de force vive, par suite de l'inflexion des filets liquides et de leur frottement les uns contre les autres. L'expression du travail de l'étirage doit aussi contenir l'angle d'inclinaison du tube ; car l'avalement du liquide par le tube ne se fait pas identiquement sous toutes les inclinaisons.

Lorsque le tube est vertical, les filets liquides sont obligés de se courber beaucoup plus que si le tube est incliné ; enfin le travail pour l'étirage est, toutes autres choses égales d'ailleurs, évidemment *proportionnel* à la quantité de liquide étiré. Nous pouvons donc le représenter par

$$B\varphi(a)y\delta,$$

et sa variante par

$$B\varphi(a)\,dy,$$

B étant une fonction de la nature du liquide. Pour abréger, nous représentons $B\varphi(a)$ par b.

Équation différentielle du mouvement. — L'équation différentielle du mouvement en question semble donc pouvoir être admise sous la forme suivante :

$$(1)\qquad \begin{aligned} &\sin a\,\omega\delta g\,d(h-y)t \\ &= \omega\delta d(vy) + \omega\delta gf\cos a\,d(vy) + \omega\delta C d(v) + \omega\delta b\,d(y), \end{aligned}$$

d'où, par intégration et en supprimant le facteur commun $\omega\delta$,

$$g\sin a(h-y)t = vy + gf\cos a(vy) + Cv + by + (\text{const.} = \text{H}).$$

Or, pour $y = h$, on a

$$v = 0,$$

d'où

$$0 = bh + \text{H} \quad \text{et} \quad \text{H} = -bh;$$

d'où l'on tire, en divisant tous les termes par $(h-y)$ et réunissant dans un même membre les seuls termes en v :

$$(2)\qquad g\sin at + b = v\left[\frac{y(1+gf\cos a)+C}{h-y}\right];$$

substituant à v sa valeur $\frac{dy}{dt}$, et posant pour abréger

$$1 + gf\cos a = q,$$

nous aurons, en multipliant par dt,

$$g \sin a t\,dt + b\,dt = \frac{qy\,dy}{h-y} + \frac{C\,dy}{h-y},$$

d'où, par intégration,

$$g \sin a \frac{t^2}{2} + bt = \int \frac{qy\,dy}{h-y} + C \int \frac{dy}{h-y} + (\text{const.} = K).$$

Or

$$\int q \frac{y\,dy}{h-y} = qh \log \text{nép} \frac{1}{h-y} + q(h-y)$$

et

$$\int \frac{C\,dy}{h-y} = C \log \text{nép} \frac{1}{h-y}.$$

Donc on a

$$g \sin a \frac{t^2}{2} + bt = \log \text{nép} \frac{1}{h-y}(qh + C) + q(h-y) + K,$$

et comme avec $y = 0$ on a $t = 0$, il en résulte, pour déterminer K,

$$0 = (-\log \text{nép}\, h)(qh + C) + qh + K,$$

d'où finalement

(3) $$g \sin a \frac{t^2}{2} + bt = (qh + C) \log \text{nép} \left(\frac{h}{h-y}\right) - qy,$$

ou, en posant, pour abréger,

$$\frac{2b}{g \sin a} = A, \qquad \frac{2(qh + C)}{g \sin a} = D, \qquad \frac{2q}{g \sin a} = E,$$

(4) $$t^2 + At = D \log \text{nép} \left(\frac{h}{h-y}\right) - Ey.$$

Telle est l'équation générale du mouvement ascensionnel spontané d'un liquide dans un tube capillaire, en supposant fondées les hypothèses précédentes.

3. *Vérification de la formule générale*

$$t^2 + at = b \log \text{nép}\left(\frac{h}{h-y}\right) - cy.$$

Il faut maintenant vérifier l'exactitude de cette formule en l'appliquant à des cas particuliers. Prenons d'abord les résultats d'expériences faites avec les plus grands soins, relatives à l'eau, et consignées dans le tableau précédent, page 319.

Choisissons, pour déterminer les trois constantes, trois points de la courbe, convenablement espacés, correspondant aux temps 4^s 20^s et 80 secondes. Ces points présentent l'avantage de partager la figure en quatre arcs à peu près équivalents ; de plus, le point répondan t à20 secondes se trouve dans la portion de la plus grande courbure, et les deux autres à peu près symétriquement placés par rapport aux points extrêmes.

On trouve alors pour les constantes les nombres suivants :

$$a = -\ 1450{,}95336,$$
$$b = -\ 31505{,}779,$$
$$c = -\ 181{,}777484.$$

En calculant, à l'aide de ces valeurs numériques, les ordonnées correspondant aux différents temps, on trouve une concordance très-satisfaisante, comme on le voit dans le tableau suivant :

Vérification de la formule générale

$$t^2 + at = b.\log \text{nép}\left(\frac{h}{h-y}\right) - cy.$$

pour le cas suivant:

Constantes	$t = 4^{\text{sec}}$	$y = 73^{\text{mm}},7$
déterminées	$t = 20$	$y = 131,0$
en prenant	$t = 80$	$y = 159,62$

d'où

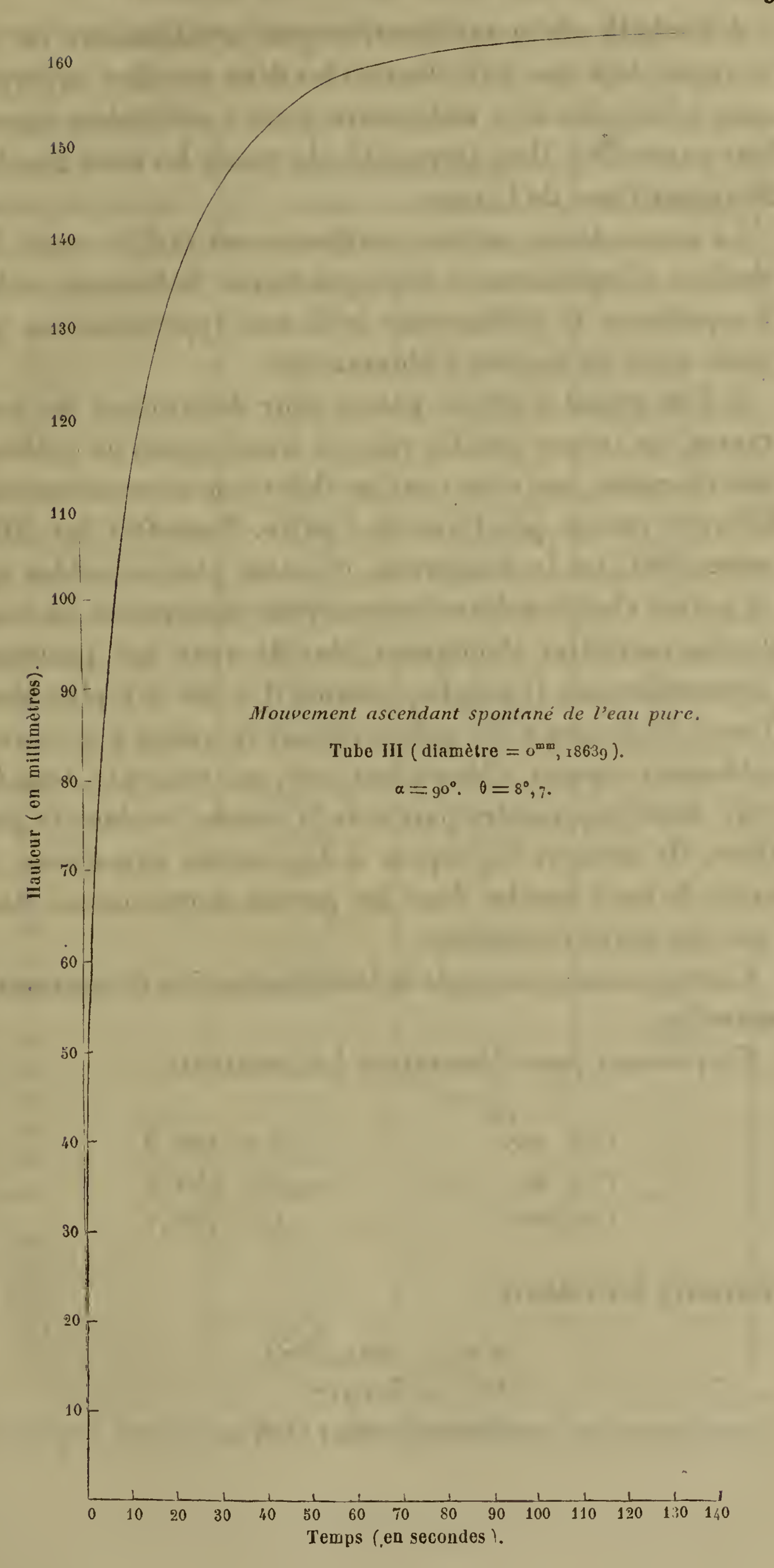
$$a = -\ 1450{,}9533$$
$$b = -\ 31505{,}779$$
$$c = -\ 181{,}77748$$

TEMPS en secondes.	HAUTEURS CAPILLAIRES		DIFFÉRENCES.	ERREURS RELATIVES dans les calculs de vérification.
	observées.	calculées.		
	mm	mm	mm	
1........	35	36,7	+ 0,3	$\frac{1}{294}$
2........	53	53,1	+ 0,1	$\frac{1}{261}$
3........	64,5	64,63	+ 0,13	$\frac{1}{987}$
4........	**73,7**	73,7	0,0	"
5........	81,46	81,18	— 0,28	$\frac{1}{12049}$
6........	88	87,56	— 0,44	$\frac{1}{1044}$
7........	93,7	93,07	— 0,63	$\frac{1}{1000}$
8........	98,4	98	— 0,40	$\frac{1}{4809}$
9........	102,7	102,24	— 0,46	$\frac{1}{7628}$
10........	106,5	106,16	— 0,34	$\frac{1}{7250}$
12........	113,15	112,9	— 0,25	$\frac{1}{8633}$
14........	118,7	118,54	— 0,16	$\frac{1}{20000}$
16........	123,4	123,3	— 0,10	$\frac{1}{1766}$
18........	127,5	127,44	— 0,06	$\frac{1}{25796}$
20........	**131**	131	0,0	"
22........	134,1	134,43	+ 0,33	$\frac{1}{1370}$
24........	136,86	136,9	+ 0,04	$\frac{1}{12230}$
26........	139,2	139,28	+ 0,08	$\frac{1}{6175}$
28........	141,4	141,42	+ 0,02	Exactit. parfaite.
30........	143,35	143,33	— 0,02	$\frac{1}{2130}$
35........	147,4	147,27	— 0,13	$\frac{1}{5000}$
40........	150,6	150,28	— 0,32	$\frac{1}{8062}$
50........	154,86	154,42	— 0,44	$< \frac{1}{8755}$
60........	157,23	156,97	— 0,34	$< \frac{1}{3000}$
70........	158,7	158,89	+ 0,19	$\frac{1}{82221}$
80........	**159,62**	159,62	0,0	"
90........	160,3	160,59	— 0,01	$\frac{1}{1365}$
100........	160,7			
110........	161,05			
120........	161,3			
130........	161,47			
140........	161,6			

Les minimes différences que l'on constate entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul ne portent que sur les dixièmes ou les centièmes de millimètre. Il est bon de remarquer qu'une variation de $\frac{1}{100}$ de millimètre dans la donnée expérimentale peut produire, par suite des calculs, à cause de la grande valeur numérique de deux des constantes, des différences de près de 100 unités, surtout pour les ordonnées des points rapprochés de l'extrémité supérieure de la courbe. Malgré ces grandes valeurs des constantes, les vérifications donnaient des résultats théoriques, dont la concordance présentait des erreurs relatives souvent moindres que $\frac{1}{10000}$ et même $\frac{1}{300000}$, mais n'atteignaient jamais $\frac{1}{1000}$, même dans les cas les plus défavorables.

Il est évident, *a priori*, que la formule ne peut servir à la vérification des ordonnées pour des valeurs de t avoisinant le point d'arrêt du liquide; car, en théorie, t doit être infini pour $y = h = 161^{mm},6$.

La courbe théorique et la courbe expérimentale (ayant un développement de $1^{m},50$ à l'échelle qui a servi à notre étude) ne diffèrent donc que très-peu l'une de l'autre, la première coupant la seconde aux points choisis pour la détermination des constantes et passant ainsi alternativement un peu au-dessus et au-dessous d'elle.



Mouvement ascendant spontané de l'eau pure.

Tube III (diamètre = $0^{mm},18639$).

$\alpha = 90°$. $\theta = 8°,7$.

A l'échelle de 2 millimètres pour 1 millimètre on ne distingue déjà que difficilement les deux courbes superposées ; à l'échelle de 1 millimètre pour 1 millimètre (grandeur naturelle), il est impossible de tracer les deux courbes distinctes l'une de l'autre.

La concordance est donc suffisamment établie entre les résultats d'expérience et ceux que donne la formule ; celle-ci représente le phénomène avec une approximation qui tombe dans les limites d'observation.

Si l'on prend d'autres points pour déterminer les constantes, on trouve que les valeurs numériques de celles-ci sont changées, mais les courbes théorique et expérimentale diffèrent encore peu l'une de l'autre. Toutefois les différences sont, on le comprend, d'autant plus sensibles que les points choisis arbitrairement pour déterminer les constantes nouvelles s'éloignent plus de ceux qui partagent rationnellement la courbe, comme il a été dit plus haut. Il est évident que si les points choisis n'étaient pas convenablement espacés, s'ils étaient pris, par exemple, tous les trois dans la première partie de la courbe ou dans la dernière, ils seraient impropres à déterminer exactement la forme de cette courbe dans les parties moyennes ou dans l'une des parties extrêmes.

Citons un autre exemple de la détermination de constantes nouvelles.

En prenant pour déterminer les constantes :

$$t = 10^{\text{sec}} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad y = 106^{\text{mm}},5$$
$$t = 40 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad y = 150,6$$
$$t = 100 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad y = 160,7$$

on trouve les valeurs

$$a' = -\ 282,6878$$
$$b' = -\ 5019,73$$
$$c' = -\ 25,11128$$

Les autres conditions restant les mêmes, on a les résultats suivants :

TEMPS EN SECONDES.	HAUTEURS CAPILLAIRES.		DIFFÉRENCES.
	Expérience.	Calcul.	
	mm	mm	mm
1............	35	30	— 5
2............	53	47,8	— 5,2
3............	64	60,7	— 3,3
4............	73,7	70,8	— 2,9
5	81,46	80	— 1,46
6.......	88	86,2	— 1,8
7......... ...	93,7	92,25	— 1,45
8............	98,4	97,6	— 0,80
9............	102,7	102,3	— 0,40
10............	**106,5**	106,5	0,0
12............	113,15	113,65	+ 0,50
14............	118,7	118,8	+ 0,10
16............	123,4	124,55	+ 1,15
18............	127,5	128,76	+ 1,26
20............	131	132,3	+ 1,30
22............	134,1	135,41	+ 1,31
24.......	136,9	138,11	+ 1,21
26............	139,2	"	"
28............	141,4	"	"
30............	143,35	144,25	+ 0,90
35............	147,4	"	"
40............	**150,6**	150,6	0,0
50............	154,86	154,2	— 0,66
60............	157,23	"	"
70	158,7	157,8	— 0,90
80............	159,62	"	"
90............	160,3	"	"
100..	**160,7**	160,7	0,0
110............	161,05	"	"
120............	161,3	"	"
130............	161,47	"	"
140............	161,6	"	"

Quoique les points pris pour déterminer les constantes

aient été intentionnellement choisis de manière à couper la courbe en quatre parties qui sont loin d'être équivalentes, on voit que, malgré ce choix irrationnel, les différences entre les ordonnées de l'expérience et celles que l'on a déduites de la formule ne sont pas considérables, si l'on considère la difficulté d'apprécier à moins de $0^{mm},1$ près les hauteurs de la colonne liquide à chaque unité de temps, et si l'on remarque, d'un autre côté, que cette minime différence en produit une cent fois, cinq cents fois, et même mille fois plus grande, en certains cas, dans l'évaluation des constantes, et, par suite, dans le calcul des diverses ordonnées au moyen de la formule.

On doit remarquer aussi que les trois valeurs numériques des ordonnées choisies pour la détermination des constantes, étant elles-mêmes des données expérimentales, pouvant différer en plus ou en moins des valeurs théoriques, et de quantités qu'on ne peut connaître, il en résulte nécessairement, dans le calcul des autres points, quelques erreurs inévitables. Ensuite, ces calculs se faisant par logarithmes, doivent amener encore de légères différences dans les résultats.

Enfin il est bon de rappeler qu'une autre cause d'erreur inévitable vient encore troubler les résultats d'observation et de calcul : c'est le défaut de cylindricité des tubes capillaires. Nous avons vu précédemment que tout tube, quelque soin qu'on apporte à son choix, est nécessairement un peu conique (et tous les tubes ne le sont pas au même degré) ; nous avons même indiqué, à ce sujet, que les expériences avaient été faites quelquefois en retournant le tube alternativement ; mais cette précaution ne peut qu'atténuer les erreurs sans les éviter absolument.

Pour toutes ces raisons, l'identité parfaite entre la théorie et l'expérience ne peut être complète. Les différences trouvées dans les deux cas tombent donc dans les limites d'erreurs d'observations et de calculs.

La vérification de la formule générale peut donc être considérée comme très-satisfaisante.

Si j'ai insisté aussi longuement sur le choix des points pour la détermination des constantes, c'est que je tenais à prouver que la formule théorique précédemment établie peut, étant convenablement employée, représenter avec une exactitude suffisante les résultats *moyens* de l'expérience, relatifs au mouvement ascendant des liquides dans les tubes capillaires, et qu'elle s'écarte peu de la réalité absolue du phénomène qu'elle saisit ainsi dans sa généralité.

Prenons maintenant un autre cas particulier pour y appliquer la formule générale, par exemple celui de l'*alcool anhydre*, s'élevant, dans le tube Γ (diamètre $= 0^{mm},24091$) vertical, à la température 17 degrés, et choisissons, pour déterminer les constantes, trois points qui partagent la courbe en quatre parties à peu près équivalentes, c'est-à-dire aux points correspondant à :

$t = 2^s$ pour lequel on a $y = 29^{mm},1$,
$t = 6$ — $y = 41,8$,
$t = 12$ — $y = 47,2$;

nous trouvons entre les données de l'expérience et les résultats du calcul, d'après la formule générale précédente, une concordance que le tableau suivant permet d'apprécier.

ALCOOL ANHYDRE.

Application de la formule

$$t^2 + at = b \log \text{nép} \left(\frac{h}{h-y}\right) - cy,$$

où

$$a = 30,9486, \quad b = 191,515, \quad c = 3,7658.$$

TEMPS en secondes.	HAUTEURS CAPILLAIRES		DIFFÉRENCES absolues.	ERREURS relatives de vérification.
	observées.	calculées.		
	mm	mm	mm	
1.....	20,6	21,72	1,12	$\frac{1}{39985}$
2.....	**29,1**	29,1	0,00	0,0
3.....	34,2	33,87	$-$ 0,33	$< \frac{1}{742}$
4.....	37,5	37,26	$-$ 0,34	$+ \frac{1}{1470}$
5....	40	39,83	$-$ 0,17	$+ \frac{1}{30000}$
6.....	**41,8**	41,8	0,00	0,0
8......	44,4	44,53	$+$ 0,13	$< \frac{1}{7118}$
10.....	46,1	46,2	$+$ 0,10	$< \frac{1}{1061}$
12.....	**47,2**	47,2	0,00	0,0
15.....	48	47,98	0,02	$< \frac{1}{429}$
18.....	48,32	48,31	0,01	$< \frac{1}{568}$
20.....	48,5	"	"	"

Concluons donc de ces vérifications, et d'autres non moins exactes, qui ont été faites sur plusieurs liquides, et avec des tubes différents, que, si notre formule ne contient pas tous les éléments (ce qui est possible) du phénomène qu'elle est destinée à représenter dans sa généralité, elle reste au moins une relation empirique très-approchée de la vérité théorique.

Nous avons donc :

1° Une relation entre le temps t, la vitesse v et la hauteur y au temps t :

$$(2) \qquad g \sin \alpha t + b = v \left[\frac{y\,(1 + gf \cos\alpha) + C}{h - y} \right];$$

ou, en faisant $\alpha = 90°$,

$$(3) \qquad gt + b = v \left(\frac{y + C}{h - y} \right);$$

2° Une relation entre la hauteur et le temps ; c'est notre formule précédemment vérifiée :

$$t^2 + At = B \log \text{nép} \left(\frac{y}{h-y}\right) - yC,$$

ou

$$(4) \qquad t = -\frac{A}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} + B \log \text{nép} \left(\frac{y}{h-y}\right) - yC}.$$

3° En éliminant t entre (5), (6) ou (2) et (4), on a, entre v et y, la relation, pour $\alpha = 90°$:

$$v = b\left(\frac{h-y}{y+C}\right) + g\left(\frac{h-y}{y+C}\right)\left[-\frac{A}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} + B \log \text{nép}\left(\frac{h}{h-y}\right) - Cy}\right];$$

pour α quelconque

$$v = \frac{b(h-y)}{y(1+gf\cos\alpha)+C} + \frac{g\sin\alpha(h-y)}{y(1+gf\cos\alpha)+C}\left[-\frac{A}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} + B \log \text{nép}\left(\frac{h}{h-y}\right) - cy}\right].$$

4° En différentiant l'équation (2)

$$gt\sin\alpha + b = v\left(\frac{y(1+gf\cos\alpha)+C}{h-y}\right),$$

et remplaçant dy par vdt, et vdy par v^2dt, on obtient une expression de $\frac{dv}{dt}$ ou de la *force accélératrice* φ, en fonction de v et de y :

$$\frac{dv}{dt} = \varphi = \frac{(h-y)^2 g \sin\alpha - v^2[h(1+gt\cos\alpha)+C]}{(h-y)[y(1+gt\cos\alpha)+C]}.$$

En égalant la *force accélératrice* aux résistances qui

lui restent à vaincre au temps t, on a une relation entre v et y de la forme

$$v^2 = \frac{(h-y)\,L + Mv^2 + N}{Py^2 + Qy + R},$$

L, M, N, P, Q, R étant des constantes.

Simplification de la formule générale. — Si l'on néglige le dernier terme de l'équation générale relatif à l'étirage, la formule finale se simplifie et devient

$$t^2 + at = b \log\left(\frac{h}{h-y}\right),$$

ou

$$y = h\left[1 - e^{-\left(\frac{t^2+at}{b}\right)}\right],$$

ou

$$t = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} + b \log\left(\frac{h}{h-y}\right)},$$

relations un peu plus simples, à la vérité, et dans lesquelles il n'y a plus que deux constantes au lieu de trois; mais, d'après ce que nous avons vu, la courbe ne serait pas aussi exactement représentée par cette formule qu'avec celle qui contient trois constantes, ce que j'ai d'ailleurs vérifié.

Autres formules. — En partant de considérations théoriques différentes, ou en admettant d'autres hypothèses, on arrive à diverses formules parmi lesquelles je citerai seulement les suivantes :

$$t + c = \sqrt{y(h-y)} - h \operatorname{arc\,sin} \sqrt{\frac{h-y}{h}},$$

$$At = \sqrt{\frac{h-c}{2}} \times \log \text{hyp} \left(\frac{\sqrt{h-C} + \sqrt{y-C}}{\sqrt{h-C} - \sqrt{y-C}}\right) - \sqrt{y-C},$$

où les lettres ont la même signification que dans la formule adoptée. Celles-ci se prêtent à des vérifications analogues à la précédente, sans atteindre toutefois, en certains cas, une aussi grande exactitude ; c'est ce qui justifie notre choix.

Enfin, lorsqu'on veut traiter la question à un point de vue tout à fait général, on arrive à des expressions de la forme suivante :

$$t + C = \sqrt{\frac{B}{gh}} \int \frac{y\,dy}{\sqrt{y^4 - my^3 - ny^2 + p}},$$

que l'on ne peut intégrer.

Formules empiriques. — Si, abandonnant les considérations théoriques, nous voulons établir une *formule empirique* basée sur les seules données expérimentales, et fournissant une relation entre t et y, nous voyons d'abord que cette formule, ayant t seul dans le premier membre, doit contenir $h - y$ en dénominateur dans le second membre ; car, pour $h - y$, il faut que $t = \infty$. D'autre part, la courbe semblant tenir de l'hyperbole, le terme du second membre doit renfermer le log hyp de $\frac{h}{h-y}$, car, pour $y = 0$, il faut que l'on ait $t = 0$. La relation cherchée sera donc de la forme

$$at^m + bt^n = c \log \text{hyp} \left(\frac{h}{h-y}\right),$$

ou, en particulier,

$$at^2 + bt = c \log \text{hyp} \left(\frac{h}{h-y}\right),$$

équation qui ne s'éloigne pas beaucoup de notre formule théorique complète et qui est semblable à celle-ci simplifiée ou débarrassée du dernier terme relatif à l'étirage.

On pourrait aussi recourir aux formules d'interpolation, mais celles que j'ai obtenues par ce procédé et que j'ai essayé de substituer à la formule théorique adoptée n'ont pas subi l'épreuve de la vérification expérimentale aussi avantageusement que celle-ci.

En terminant cette partie théorique, je ne puis passer sous silence un travail qui touche au sujet que je traite.

Dans une thèse récente ([1]), M. Roiti, professeur à l'Institut technique de Florence, a étudié le mouvement d'une colonne d'eau qui *descend* d'un mouvement accéléré dans un tube capillaire, cette colonne liquide ayant de l'air au-dessus et au-dessous d'elle, la chute étant retardée par la capillarité et la viscosité du liquide. M. Roiti est parvenu à photographier la marche du ménisque inférieur dans son mouvement descendant.

Partant des équations générales de l'Hydrodynamique, il arriva à une formule qui lie entre eux les divers éléments du phénomène, et parvint à établir entre la théorie et l'expérience une vérification assez satisfaisante, lorsque la vitesse de chute est peu rapide, mais la formule est en défaut pour une vitesse notable.

Après l'insertion dans les *Annales de Physique et de Chimie* ([2]) de la première partie de mes expériences sur le mouvement ascensionnel des liquides dans les tubes capillaires, M. Roiti appliqua sa méthode analytique aux résultats que j'avais obtenus, et donna ([3]) une formule approximative qui établit des relations simples, à la vérité, entre la durée totale du mouvement, le rayon du tube, la hauteur capillaire et le coefficient de viscosité du liquide; mais cette loi, comme le dit lui-même l'auteur, ne peut être considérée comme une *loi quantitative*, c'est-à-dire comme l'expression numérique exacte du phénomène (car elle est déduite d'hypothèses nombreuses et d'approximations diverses des équations générales de l'Hydrodynamique), mais seulement comme une *loi quantitative*.

([1]) *Del movimento dei liquidi*, studi theorico-sperimentali del Dott. Antonio Roiti, Pise; 1871.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 228; octobre 1872.

([3]) Mémoire publié dans un journal scientifique, *Nuovo Cimento*, octobre 1872.

Cette relation est la suivante :

$$\frac{\delta r^3}{a\eta}\mathrm{T} = \text{const.}, \quad \text{ou} \quad \mathrm{T} = \mathrm{C}\frac{a\eta}{\delta r^3},$$

dans laquelle

T représente la durée totale du mouvement;
C une constante dépendant des conditions expérimentales;
a la constante capillaire Hr (H étant la hauteur capillaire, et r le rayon du tube);
δ la densité du liquide;
η son coefficient de viscosité;

loi qui s'énonce ainsi : *La durée totale de l'ascension spontanée est en raison directe des constantes de capillarité et de viscosité du liquide, et en raison inverse de sa densité et du cube du rayon du canal.*

J'ai voulu d'abord, à l'aide de mes résultats d'expériences, vérifier le degré d'exactitude de la formule

$$\mathrm{C} = \mathrm{T}\frac{\delta r^3}{a\eta} \quad \text{ou, à cause de } a = \mathrm{H}r, \quad \mathrm{C} = \mathrm{T}\frac{\delta r^2}{\mathrm{H}\eta}.$$

Voici ce que j'ai trouvé en prenant respectivement pour coefficients de viscosité de l'eau, de l'alcool et de l'éther, les nombres 1,1858, 1,3754 et 0,59213 [1].

---

[1] Nombres extraits du Mémoire de MM. Helmholtz et Piotrowski (*Fortschritte der Physik*; 1860).

LIQUIDES. $\theta = 8°,9$.	TUBE.	RAYON DU TUBE. R.	HAUTEUR capillaire. H.	DURÉE TOTALE du mouvement. T.	COEFFICIENT de viscosité. η.	VALEUR de la constante. c.
		mm	mm	sec.		
Eau distillée............	III	0,0932	161,6	140	1,1858	0,00634
Id.	R	0,1204	125	55	Id.	0,00538
Id.	Γ	0,1214	123,8	62	Id.	0,00622
Id.	L	0,1777	85	18	Id.	0,00560
Alcool..................	L	0,1777	45	17	1,3754	0,00894
Éther...................	L	0,1777	37,2	3,5	0,59213	0,00517
			Autres expériences.			
Eau.....................	III	0,0932	159	100	1,1858	0,00467
Id......................	R	0,1204	123	53	Id.	0,00527
Id......................	L	0,1777	85	15	Id.	0,00484
Id......................	A	0,2625	56,2	5,5	Id.	0,00560

Ces variations de la constante, pour un même liquide, s'expliquent quand on remarque qu'elle est fonction de quantités imparfaitement déterminées, comme η, qui varie avec la température du liquide ([1]), suivant une loi peu connue, et comme T, qu'il est très-difficile d'apprécier exactement. On peut donc admettre que la valeur de cette constante est comprise entre 0,0045 et 0,0065 pour l'eau distillée, et en moyenne 0,0055; exactement : 548 (moyenne de toutes les expériences); ce qui justifie assez bien la loi précédemment énoncée.

La formule qui, d'après M. Roiti, représente le phénomène d'ascension des liquides dans les tubes capillaires, et qu'il a déduite des équations générales de l'Hydrodynamique, est la suivante :

$$H \log\left(\frac{H-x}{H}\right) - x = C\frac{R^2}{K^2}t \text{ ([2])},$$

dans laquelle x représente la hauteur du liquide au temps t;
H la hauteur capillaire finale;
R le rayon du tube;
$K^2 = \frac{\eta}{\delta}$ (η étant le coefficient de viscosité et δ la densité du liquide);
C une constante.

J'ai voulu appliquer la formule de M. Roiti à mes résultats d'expériences, d'abord en remplaçant dans cette expression C par sa valeur numérique moyenne 0,0055, puis

---

([1]) Comme l'a remarqué M. Meyer (*Annales de Poggendorff*, t. CXIII, p. 399).

([2]) Expression qui n'est pas sans analogie avec la formule que j'ai donnée précédemment, et dont la ressemblance devient plus frappante lorsqu'on fait abstraction du dernier terme de l'équation générale, relatif à l'étirage. Alors notre formule peut s'écrire

$$A \log\left(\frac{H}{H-x}\right) - x = C t^2.$$

en calculant directement la constante au moyen de la formule générale.

Dans le premier cas, en prenant les résultats relatifs au tube III et à l'eau pure, on ne trouve pas de vérification acceptable. Dans le second, pour le cas particulier où $t = 10$, alors que $x = 106,5$, on trouve que $C = 919$. Appliquant ensuite cette valeur au cas où $t = 20$, et mettant pour x la valeur 131 correspondant à ce temps, on trouve dans la vérification une erreur absolue de quatre unités $t \ldots 138 = 134$ environ, ce qui constitue une erreur relative d'environ 0,03, résultat acceptable, si l'on remarque que la constante C a été déterminée pour un seul cas particulier. En déterminant C par la valeur $x = 143,35$, correspondant à 30 secondes, on trouve pour la constante 953,6, et ce chiffre étant porté dans l'équation où l'on a mis pour x la valeur 150,6 qui correspond au temps 40 secondes, on trouve comme vérification $283\ldots = 280\ldots$, c'est-à-dire une erreur moindre que la précédente.

De cette discussion on peut conclure que le problème qui nous occupe, pris ainsi dans toute sa généralité, ne peut être résolu complétement, pour deux raisons : d'abord parce que l'analyse mathématique ne peut, en l'état actuel de la science, saisir le phénomène complexe dans tous ses détails; ensuite parce que, les données expérimentales étant elles-mêmes nécessairement entachées d'erreurs (comme toutes les observations, même celles qui sont faites avec tous les soins possibles), il y aura toujours quelques divergences entre les résultats fournis par les formules théoriques et ceux que livre l'expérience.

Il faut donc se contenter ici d'approximations, en attendant que la théorie et l'expérience puissent fournir, chacune de son côté, soit des procédés plus rigoureux, soit des résultats d'observation plus explicites, entrant ainsi par cette double voie plus avant dans l'analyse du phénomène compliqué dont nous parlons.

RECHERCHES SUR LES VAPEURS ÉMISES A LA MÊME TEMPÉRATURE PAR UN MÊME CORPS SOUS DEUX ÉTATS DIFFÉRENTS ;

Par M. J. MOUTIER.

Un corps peut se présenter à la même température sous l'état solide et sous l'état liquide. Chacun de ces états est caractérisé en général par des valeurs propres des constantes physiques, telles que la densité, le coefficient de dilatation, la chaleur spécifique : en est-il de même pour la tension de vapeur?

On doit à M. Regnault une série de *Recherches entreprises afin de décider si l'état solide ou liquide des corps exerce une influence sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent dans le vide à la même température* (¹). L'étude de l'eau, de l'hydrocarbure de brome, de la benzine a conduit l'éminent physicien à cette conclusion : « On est donc conduit à admettre que *les forces moléculaires qui déterminent la solidification d'une substance n'exercent pas d'influence sensible sur la tension de sa vapeur dans le vide;* ou, plus exactement, *si une influence de ce genre existe, les variations qu'elle produit sont tellement petites qu'elles n'ont pu être constatées d'une manière certaine dans mes expériences.* »

L'acide acétique monohydraté a présenté toutefois une exception. Lorsque cet acide a été débarrassé de l'eau de dissolution par une simple cristallisation, les tensions de vapeur de l'acide liquide sont plus faibles que celles de l'acide solide, à température égale. Au contraire, lorsque l'acide acétique a été distillé sur l'acide phosphorique anhydre, la courbe des tensions de vapeurs de l'acide solide est constamment au-dessous de celle de l'acide liquide.

(¹) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 751.

M. Regnault explique cette anomalie par la présence de très-petites quantités de matières étrangères : dans le premier cas, en effet, l'acide peut retenir une petite quantité d'eau non combinée; dans le second, l'acide renferme un peu d'acétone.

Les expériences faites sur le chlorure de cyanogène et sur le chlorure de carbone n'ont pas indiqué de différences entre les tensions de vapeur des deux corps à l'état solide et à l'état liquide. M. Regnault termine ainsi ses recherches : « En résumé mes expériences prouvent que *le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide ne produit aucun changement appréciable dans la courbe des forces élastiques de sa vapeur; cette courbe conserve une parfaite régularité avant et après la transformation.* »

Les belles recherches de MM. Troost et Hautefeuille sur les transformations isomériques et allotropiques (²) donnent un intérêt particulier à la question qui fait l'objet de ce Mémoire. La transformation du paracyanogène en cyanogène et la transformation inverse, la transformation de l'acide cyanique en ses isomères et les transformations inverses, les transformations allotropiques du phosphore ont conduit MM. Troost et Hautefeuille à la conclusion suivante : « La transformation est partielle pour une température donnée, et progressive à mesure que la température s'élève; la pression finale que prend le produit gazeux lorsque l'expérience est suffisamment prolongée, constante pour chaque température, peut servir à mesurer ce que nous appelons la *tension de transformation*.

» Ces transformations offrent un nouvel exemple de phénomènes chimiques obéissant aux mêmes lois que la dissociation et la vaporisation, et les transformations

(¹) *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2ᵉ série, t. II, p. 253. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 735 et 795; t. LXVII, p. 1345; t. LXXVI, p. 76 et 219.

viennent se placer entre les tensions de dissociation et les tensions maxima des vapeurs. »

Le parallélisme entre les phénomènes de dissociation et de vaporisation, signalé par M. H. Sainte Claire-Deville, confirmé par les expériences de M. Debray sur le carbonate de chaux, de M. Isambert sur les chlorures ammoniacaux, se retrouve dans les phénomènes de transformation, mais ici l'analogie est plus étroite encore. Dans les phénomènes de dissociation, les produits gazeux ont une composition chimique différente de celle des matières solides en contact avec le gaz; dans les phénomènes de transformation, le gaz a la même composition chimique que le corps solide ou liquide avec lequel il est en contact.

Supposons pour un instant que l'on décrive devant un physicien l'expérience suivante :

On chauffe dans le vide à une température donnée un corps A solide ou liquide; l'enceinte se remplit d'un fluide aériforme ayant même composition chimique que le corps A et dont la tension atteint une valeur déterminée p en rapport avec la température; une portion du corps A reste à l'état solide ou à l'état liquide. Le physicien ne manquera pas d'expliquer l'expérience en considérant le fluide aériforme de tension p comme la vapeur émise par le corps A à la température de l'expérience.

Supposons maintenant que le corps A émette à la température t une vapeur de tension p et qu'au bout d'un certain temps, à la même température t, l'enceinte renferme un corps A′ solide ou liquide, ayant même composition chimique que le corps A, et un fluide aériforme, ayant également la même composition, dont la tension ait une valeur p', qui dépende d'ailleurs de la température t. Le corps A′ présente des caractères physiques distincts de ceux du corps A; le corps A′ est une transformation du corps A et p' est la tension de transformation. Cette tension de transformation est-elle distincte de la tension maxima de

la vapeur que peut émettre le corps A′ à la température t?

Pour que la tension de transformation se distingue de la tension maxima d'une vapeur, il faut que la tension de transformation offre des caractères particuliers qui ne se retrouvent pas dans les tensions de vapeur.

MM. Troost et Hautefeuille signalent deux caractères qu'ils regardent comme particuliers à la tension de transformation.

« La tension de transformation d'une vapeur pour une température donnée se distingue de sa tension maxima relative à la même température à la fois par sa valeur absolue et par ce fait qu'elle ne s'établit en général que très-lentement. Ce n'est qu'à des températures élevées que la rapidité avec laquelle on obtient la tension de transformation devient plus grande et comparable à celle avec laquelle s'établit la tension maxima d'une vapeur [1]. »

Le fait même que la tension de transformation ne s'établit que très-lentement ne peut être invoqué comme un caractère particulier de la tension de transformation. M. Regnault, en effet, a insisté dans l'exposé de ses expériences sur ce point particulier, que la tension maxima d'une vapeur ne s'établit dans certaines circonstances qu'au bout d'un temps assez long : « Lorsqu'on détermine les forces élastiques des vapeurs formées par des corps solides, ou par des liquides qui sont dans la période de solidification ou de cristallisation, il faut maintenir la température stationnaire assez longtemps avant d'observer. Par suite d'une moindre conductibilité calorifique, de l'absorption ou du dégagement de chaleur dus à la transformation, enfin par l'absence de mobilité du corps solidi-

---

(1) *Annales scientifiques de l'École Normale*, p. 266.

fié, l'état d'équilibre ne s'établit souvent qu'après un temps assez long [1]. »

Reste donc la différence entre les valeurs des deux tensions p et p' qui correspondent aux deux corps A et A′ à la même température. Sous ce rapport la tension de transformation diffère de tout ce qu'on savait jusqu'ici sur les tensions de vapeur, comme le remarquent très-justement MM. Troost et Hautefeuille à la fin de leur Mémoire : « Le phénomène de la vaporisation d'un corps considéré sous deux états physiques différents, comme l'eau et la glace à zéro par exemple, est limité par une seule et même tension de vapeur, tandis que les corps susceptibles de se vaporiser et de se transformer présentent successivement deux tensions différentes correspondant, l'une au phénomène de vaporisation, l'autre à celui de la transformation [2]. »

Il s'agit donc de savoir finalement si l'état solide ou liquide des corps exerce une influence sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent dans le vide à la même température : c'est la question que je me propose de traiter; mais auparavant je vais indiquer la solution de quelques problèmes qui se rattachent à la question principale d'une manière nécessaire.

CHALEUR DE TRANSFORMATION.

Un corps peut se présenter à la même température sous deux états différents que nous nommerons, pour abréger, M et M′. Pour passer de l'état M à l'état M′ sous une pression constante ϖ, 1 kilogramme du corps absorbe une quantité de chaleur Q, que nous appellerons *chaleur de*

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 752.
(2) *Loco citato*, p. 276.

transformation. Supposons que le corps puisse se vaporiser sous les deux états M et M′, et que les tensions des deux vapeurs p et p' à la même température soient inégales; proposons-nous de déterminer une relation entre la chaleur de transformation Q et les deux tensions de vapeur p et p'.

Soient

u_0 et u'_0 les volumes spécifiques du corps sous les deux états M et M′ à la pression ϖ;

u et u' les volumes spécifiques du corps à la même température sous les deux états M et M′ avant la vaporisation sous des pressions respectivement égales à p et p';

L et L′ les chaleurs de vaporisation sous les deux états M et M′ à la même température;

v et v' les volumes spécifiques des vapeurs fournies par M et M′.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à une température invariable :

1° Le corps passe de l'état M à l'état M′ sous la pression constante ϖ; il absorbe la quantité de chaleur Q. La chaleur consommée par le travail externe est $A\varpi(u'_0 - u_0)$, en appelant A l'équivalent calorifique du travail; la chaleur consommée par le travail intérieur est $Q - A\varpi(u'_0 - u_0)$.

2° Le corps M′ passe de la pression ϖ à la pression p'. Si l'on désigne par p_1 une pression intermédiaire entre ϖ et p', par u_1 le volume qui lui correspond, la chaleur consommée par le travail externe est

$$A\int_{u'_0}^{u'} p_1\,du_1.$$

Si l'on désigne par l_1 la chaleur de dilatation sous le volume u_1, la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer la seconde modification est

$$\int_{u'_0}^{u'} l_1\,du_1\,;$$

la chaleur consommée par le travail intérieur est

$$q' = \int_{u'_0}^{u'} (l_1 - Ap_1)\,du_1.$$

3° Le corps M′ est réduit en vapeur saturée. La chaleur consommée par le travail extérieur est $Ap'(v' - u')$; la chaleur consommée par le travail intérieur est $L' - Ap'(v' - u')$.

4° On fait varier le volume de la vapeur formée en maintenant la température constante, de manière que la pression devienne égale à p ; le travail intérieur consomme une certaine quantité de chaleur q_1 analogue à q'.

5° On condense la vapeur sous la pression constante p ; le corps revient à l'état initial M sous la pression p. La chaleur dégagée est L ; la portion de cette chaleur qui correspond au travail intérieur est $L - Ap(v - u)$.

6° Le corps M passe de la pression p à la pression ϖ ; désignons par q la chaleur consommée par le travail intérieur dans l'opération inverse lorsque la pression passe de la valeur ϖ à la valeur p.

Le cycle est fermé ; la variation de la chaleur interne est nulle :

$$(1)\quad Q = L - L' + A\varpi(u'_0 - u_0) + Ap'(v' - u') - Ap(v - u) + q - q' - q_1.$$

Cette expression générale de la chaleur de transformation peut se mettre dans certains cas sous une forme plus simple qui présente une approximation suffisante.

La différence des volumes u'_0 et u_0 est en général très-petite ; les volumes u et u' sont très-petits par rapport aux volumes des vapeurs v et v' ; les quantités de chaleur consommées par le travail intérieur sont généralement très-petites ; en outre, on peut regarder la vapeur comme suivant la loi de Mariotte, $pv = p'v'$. Dans ces conditions particulières

$$(2)\qquad Q = L - L'.$$

La chaleur de transformation est sensiblement égale à la différence des chaleurs d'évaporation ([1]).

D'ailleurs, d'après le théorème de Carnot, en appelant T la température absolue du corps,

$$(3) \qquad L = AT(v - u)\frac{dp}{dT},$$

$$(4) \qquad L' = AT(v' - u')\frac{dp'}{dT}.$$

Si l'on tient compte de la loi de Mariotte, $pv = p'v'$, et si l'on néglige u et u' devant v et v', on a pour autre expression approchée de la chaleur de transformation

$$(5) \qquad Q = ATpv\frac{d}{dT}\log\left(\frac{p}{p'}\right).$$

La relation (1) est exacte; les relations (2) et (5) ne sont que des approximations, qui seront utiles par la suite.

CHALEUR DE DISSOLUTION.

La dissolution d'un corps solide dans un liquide est accompagnée en général d'un phénomène thermique; M. Kirchhoff a donné des formules qui permettent de calculer la chaleur absorbée ou dégagée dans la dissolution, lorsque l'on connaît les tensions de vapeur du dissolvant et de la dissolution ([2]). Les formules de M. Kirchhoff se retrouvent ici comme cas particuliers des formules précédentes.

Il y a deux cas à distinguer suivant que la dissolution est saturée ou ne l'est pas.

Dissolutions saturées. — La tension de vapeur de la dissolution à une même température est alors constante.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 365.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 515.

Considérons 1 kilogramme d'eau et un poids de sel suffisant pour obtenir une dissolution saturée à la température T. L'eau pure a une tension de vapeur p; la dissolution saturée a une tension de vapeur p'.

La quantité de chaleur absorbée par la dissolution du sel dans l'eau est donnée par la formule (5), de sorte que, si l'on désigne par m_0 le poids d'eau employée pour dissoudre un poids de sel tel que la dissolution soit saturée, la quantité de chaleur absorbée par la dissolution est

$$Q_0 = m_0 \mathrm{AT} pv \frac{d}{d\mathrm{T}} \log\left(\frac{p}{p'}\right).$$

Dissolutions non saturées. — La tension de la vapeur fournie par la dissolution à une température déterminée dépend alors du degré de concentration de la liqueur.

Soit une dissolution non saturée renfermant un poids d'eau m supérieur à m_0, et proposons-nous de déterminer la quantité de chaleur $d\mathrm{Q}$ absorbée par l'addition d'un poids d'eau dm.

Concevons le cycle d'opérations suivantes à la température constante t :

1° On ajoute le poids d'eau dm à la dissolution ;

2° On vaporise le poids d'eau dm à la pression p' de la vapeur fournie par la dissolution ;

3° On amène la vapeur de la pression p' à la pression p ;

4° On condense la vapeur sous la pression p ; l'eau est ramenée à l'état liquide et le cycle d'opérations est fermé.

En répétant les mêmes raisonnements, on trouve aisément pour expression de la chaleur absorbée

$$d\mathrm{Q} = \mathrm{AT} pv \frac{d}{d\mathrm{T}} \log\left(\frac{p}{p'}\right) dm.$$

Par suite, si l'on ajoute à une dissolution saturée un poids d'eau égal à $m - m_0$, la chaleur absorbée par l'addition de

l'eau est

$$Q_1 = \mathrm{AT}pv \int_{m_0}^{m} \frac{d}{d\mathrm{T}} \log\left(\frac{p}{p'}\right) dm,$$

où p' représente la tension variable de la vapeur émise par la dissolution. Les expressions de Q_0 et de Q_1 ont été établies pour la première fois par M. Kirchhoff au moyen de raisonnements différents.

On peut calculer également la chaleur Q' absorbée par l'addition d'un poids μ de sel à une dissolution non saturée formée d'un poids M de sel et d'un poids d'eau m supérieur au poids d'eau m_0 nécessaire pour dissoudre le poids M de sel.

En effet, si l'on considère le poids de sel $\mathrm{M} + \mu$ et le poids m d'eau, on peut effectuer la dissolution de deux manières différentes :

1° On peut dissoudre le poids M de sel dans le poids d'eau m_0 et ajouter un poids d'eau $m - m_0$; la chaleur absorbée est alors $Q_0 + Q_1$; puis on peut ajouter le poids μ de sel à la dissolution, la chaleur absorbée est Q'.

2° On peut dissoudre le poids $\mathrm{M} + \mu$ de sel dans un poids d'eau $m_0 \frac{\mathrm{M} + \mu}{\mathrm{M}}$, de manière à obtenir une dissolution saturée; la chaleur absorbée est alors $Q_0 \frac{\mathrm{M} + \mu}{\mathrm{M}}$; puis on peut ajouter un poids d'eau égal à $m - m_0 \frac{\mathrm{M} + \mu}{\mathrm{M}}$; la chaleur absorbée est alors

$$Q_2 = \mathrm{AT}pv \int_{m_0 \frac{\mathrm{M} + \mu}{\mathrm{M}}}^{m} \frac{d}{d\mathrm{T}} \log\left(\frac{p}{p'}\right) dm.$$

L'état initial et l'état final sont les mêmes dans les deux cas; d'ailleurs on n'a pas à tenir compte du travail externe; par conséquent la somme des chaleurs absorbées

est la même dans les deux opérations distinctes dont il s'agit,

$$Q_0 + Q_1 + Q' = Q_0 \frac{M + \mu}{M} + Q_2.$$

Cette relation détermine Q'.

DU TRAVAIL INTÉRIEUR A TEMPÉRATURE CONSTANTE.

Si l'on désigne par l la chaleur de dilatation d'un corps, la quantité de chaleur nécessaire pour accroître le volume du corps de la quantité infiniment petite dv, lorsque la température reste constante, est $l dv$; la chaleur consommée par le travail extérieur est $A p\, dv$, et par suite la chaleur consommée par le travail intérieur dans une modification élémentaire à température constante est

$$(6) \qquad dq = (l - Ap)\, dv,$$

de sorte que, si le volume passe de la valeur v_0 à la valeur v_1, la chaleur consommée par le travail intérieur est

$$q = \int_{v_0}^{v_1} (l - Ap)\, dv.$$

La chaleur de dilatation est donnée par le théorème de Carnot

$$(7) \qquad l = AT \frac{dp}{dT}.$$

D'ailleurs l'état d'un corps étant défini par deux des trois variables p, v, t, on a

$$(8) \qquad \frac{dp}{dt} = -\frac{dp}{dv} \frac{dv}{dt}.$$

Pour examiner la question du travail intérieur à température constante, nous distinguerons deux cas, suivant qu'il s'agit des gaz et des vapeurs ou bien des corps solides

et liquides. Non-seulement les gaz et les vapeurs sont beaucoup plus compressibles que les solides et les liquides, mais encore les données expérimentales sur lesquelles repose le calcul sont différentes dans les deux cas dont il s'agit.

Gaz et vapeurs. — Si l'on appelle p_0 la pression que supporte le gaz sous le volume constant v à la température zéro, α le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant, on a, par définition,

$$p = p_0(1 + \alpha t),$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p\alpha}{1 + \alpha t}.$$

On obtient, par suite, pour expression de la chaleur consommée par le travail interne élémentaire à température constante,

$$dq = Ap\left(\frac{T}{\frac{1}{\alpha} + t} - 1\right)dv.$$

Si l'on appelle a le coefficient de dilatation des gaz parfaits, la température absolue T est, par définition,

$$T = \frac{1}{a} + t.$$

Il résulte de là que dans tout gaz dont le coefficient de dilatation, sous volume constant, diffère du coefficient de dilatation des gaz parfaits, il y a travail intérieur à température constante pour tout changement de volume. Quant à la valeur de ce travail intérieur, elle dépend uniquement de la valeur qu'il faut attribuer à T ou à a ; cette question est loin d'être résolue. S'il est indifférent, dans un grand nombre de questions de Thermodynamique, de prendre pour a le coefficient de dilatation des gaz permanents comme valeur approchée, il n'en est plus de même dans le cas qui nous occupe.

Au lieu de considérer la valeur absolue du travail intérieur à température constante, on peut comparer les valeurs de ce travail en passant d'un gaz à un autre. Imaginons, par exemple, deux gaz à zéro dont le volume s'accroisse de la même quantité dv; en appelant dq_1 la chaleur consommée par le travail intérieur dans le second gaz, par α' le coefficient de dilatation de ce gaz sous volume constant,

$$dq - dq_1 = \mathrm{AT}p\,(\alpha - \alpha')\,dv.$$

Ainsi, *pour un même accroissement du volume spécifique à zéro, la différence des travaux intérieurs des deux gaz est proportionnelle à la différence des coefficients de dilatation de ces deux gaz sous volume constant* ([1]).

D'après les recherches de M. Regnault, le coefficient de dilatation à volume constant est sensiblement le même pour l'hydrogène, l'air, l'azote et l'oxyde de carbone; il est plus grand dans le protoxyde d'azote et l'acide carbonique, beaucoup plus grand encore dans le cyanogène et dans l'acide sulfureux. Dans les quatre premiers gaz, qui sont d'ailleurs permanents et s'écartent peu de la loi de Mariotte, le travail intérieur à température constante est de même ordre et très-faible; il prend des valeurs sensibles dans le cas des autres gaz.

Dans le cas des vapeurs, la question du travail intérieur à température constante est encore plus difficile à résoudre, par suite du manque de données expérimentales. Toutefois on sait que la vapeur d'eau saturée se comporte, dans les basses températures, à peu près comme les gaz permanents; il est donc permis de croire, d'après ce qui précède, que le travail intérieur à température constante, dans le cas de la vapeur d'eau, est du même ordre que dans les gaz permanents, au moins pour les basses températures.

([1]) *L'Institut*, 12 mars 1873.

Liquides et solides. — La chaleur consommée par le travail intérieur élémentaire à température constante peut s'écrire, d'après les relations (7) et (8),

$$dq = -\mathrm{AT}\frac{dv}{dt}dp - \mathrm{A}p\,dv.$$

Lorsque l'on connaît la loi de compressibilité d'un corps à température constante, on peut calculer la chaleur consommée par le travail extérieur lorsque, la température restant constante, le corps passe du volume v_0 à un volume v_1 inférieur à v_0.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de l'eau à zéro ; proposons-nous de calculer la chaleur consommée par le travail intérieur pour un accroissement de pression égal à la pression de l'atmosphère.

Si l'on représente par v_0 le volume spécifique de l'eau sous la pression p_0, par v_1 le volume spécifique de l'eau sous une pression p_1 supérieure à p_0, par μ la diminution de l'unité de volume pour un accroissement de pression de 1 kilogramme par mètre carré,

$$-\frac{dv}{v_0\,dp} = \mu.$$

La chaleur consommée à zéro par le travail intérieur, lorsque l'eau passe de la pression p_0 à la pression p_1, a pour valeur, en supposant la dilatation de l'eau indépendante de la pression,

$$q = -\mathrm{AT}\frac{dv}{dt}(p_1 - p_0) + \mathrm{A}\mu v_0\int_{p_0}^{p_1} p\,dp,$$

$$q = -\mathrm{AT}\frac{dv}{dt}(p_1 - p_0) + \tfrac{1}{2}\mathrm{A}\mu v_0(p_1^2 - p_0^2).$$

D'après les expériences de M. Kopp, pour l'eau à zéro,

$$\frac{dv}{dt} = -0,000000061.$$

D'après les expériences de M. Grassi, la diminution de l'unité de volume de l'eau à zéro, pour un excès de pression égal à la pression de l'atmosphère, a pour valeur 0,00005 ; par conséquent le coefficient μ, qui se rapporte à un excès de pression de 1 kilogramme par mètre carré, a pour valeur

$$\mu = \frac{0,00005}{10333}.$$

Si l'on suppose $p_0 = 0$, $p_1 = 10333$, c'est-à-dire que l'eau primitivement dans le vide soit soumise à une pression finale égale à la pression de l'atmosphère, on trouve finalement

$$q = 0,0004.$$

On a supposé que le coefficient $\frac{dv}{dt}$ conserve une valeur indépendante de la pression; nous allons examiner maintenant l'influence de la pression sur la dilatation.

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA DILATATION.

Pour résoudre cette question, nous emploierons la méthode très-simple indiquée récemment par M. Potier à propos de questions analogues ([1]).

Le volume v d'un corps est, en général, une fonction déterminée de la température t et de la pression p; si l'on donne à ces variables des accroissements dt et dp, il en résulte pour v un accroissement dv qui peut se représenter par

$$dv = m\,dt + n\,dp,$$

et comme dv est une différentielle exacte,

$$\frac{dm}{dp} = \frac{dn}{dt}. \tag{9}$$

([1]) *Journal de Physique théorique et appliquée*, t. II, p. 328.

Les coefficients m et n ont une signification fort simple. Supposons, en effet, une transformation élémentaire à température constante, $dt = 0$, $dv = n\,dp$; si l'on désigne par μ le coefficient de compressibilité du corps, par v_0 le volume du corps sous une pression et à une température arbitraires,

$$\mu = -\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dp} = \frac{n}{v_0};$$

de même, si la transformation élémentaire s'accomplit sous pression constante, $dp = 0$, $dv = m\,dt$; si l'on désigne par α le coefficient de dilatation du corps sous pression constante,

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt} = \frac{m}{v_0}.$$

On déduit de là

$$m = \alpha v_0, \quad n = -\mu v_0,$$

et, d'après la relation (9),

$$\frac{d\alpha}{dp} = -\frac{d\mu}{dt}\ [1].$$

Cette relation permet de déterminer l'influence de la pression sur la dilatation lorsque l'on connaît la loi suivant laquelle la compressibilité varie avec la température.

Si l'on considère le coefficient μ comme indépendant de la pression, en appelant α et α' les coefficients de dilatation sous les pressions p et p', la relation (12) donne

$$\alpha' - \alpha = -(p' - p)\frac{d\mu}{dt}.$$

Proposons-nous de calculer, par exemple, le coefficient de dilatation α' de l'eau à zéro dans le vide, connaissant le

---

[1] Il suit de là que la température à laquelle l'eau atteint son maximum de densité varie avec la pression supportée par le liquide.

coefficient de dilatation de ce liquide à zéro sous la pression de l'atmosphère.

Les données sont les suivantes :

$$\alpha = -0{,}000\,061, \quad p' = 0, \quad p = 10333.$$

M. Grassi donne pour coefficient de compressibilité de l'eau à zéro le nombre 0,0000503, et à 1°,5 le nombre un peu supérieur 0,0000515 ; mais cette dernière valeur n'est indiquée qu'avec réserves [1]. Aux températures supérieures, la compressibilité de l'eau diminue nettement, et, comme il ne s'agit pas ici de valeurs exactes, nous prendrons pour $\frac{d\mu}{dt}$ la valeur moyenne de ce coefficient entre zéro et 18 degrés; à cette dernière température la compressibilité de l'eau par atmosphère est 0,000046.

Alors

$$\frac{d\mu}{dt} = -\frac{1}{10333} \times \frac{0{,}000\,004}{18}$$

$$\alpha' = -0{,}0000612.$$

La différence entre les deux coefficients α' et α est donc négligeable.

L'objet particulier de cette discussion est de déterminer avec toute la précision désirable, dans l'état actuel de nos connaissances, la chaleur consommée par le travail intérieur lorsque l'eau change de volume à zéro. On voit que la valeur $q = 0{,}0004$, calculée préalablement, ne peut se trouver affectée sensiblement en attribuant au coefficient de dilatation de l'eau à zéro une valeur α' au lieu de la valeur α.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI, p. 453.

Influence de la pression sur la chaleur spécifique.

La chaleur spécifique sous pression constante dépend également de la pression. On doit à M. Clausius une relation qui lie la variation de la chaleur spécifique sous pression constante à la variation de la pression ([1]). Si l'on appelle dC l'accroissement de la chaleur spécifique sous pression constante, dp l'accroissement de la pression,

$$\frac{dC}{dp} = -\text{AT}\frac{d^2v}{dt^2}\ ([2]).$$

([1]) *Théorie mécanique de la Chaleur,* traduite par F. Folie, t. I, p. 389.

([2]) Des considérations analogues s'appliquent au cas d'une tige prismatique étirée dans le sens longitudinal (*Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XIV, p. 229). Si l'on appelle C la chaleur spécifique sous la traction constante p, l la longueur de la barre soumise à la même traction, l'équation de M. Clausius devient alors

$$\frac{dC}{dp} = -\text{AT}\frac{d^2l}{dt^2}.$$

La dilatation longitudinale de la barre soumise à une traction constante dépend de la valeur de la traction, comme l'a fait voir récemment M. Potier (*loco citato*). On peut poser en effet

$$dl = m\,dt + n\,dp,$$

si l'on suppose $dp = 0$, $dl = m\,dt$; en appelant α le coefficient de dilatation longitudinale de la barre, l_0 une longueur déterminée correspondant à une traction et à une température arbitraires,

$$\alpha = \frac{1}{l_0}\frac{dl}{dt} = \frac{m}{l_0}.$$

Si l'on suppose $dt = 0$, $dl = n\,dp$; en appelant K le coefficient d'élasticité de la barre, S sa section,

$$\frac{1}{\text{KS}} = \frac{1}{l_0}\frac{dl}{dp} = \frac{n}{l_0},$$

d'après la relation (9)

$$\frac{d\alpha}{dp} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\text{KS}}\right).$$

La variation du coefficient de dilatation longitudinale qui résulte d'un changement de traction dépend ainsi des variations qu'éprouvent à la fois le coefficient d'élasticité et la section transversale par l'effet d'un changement de température.

Dans le cas de l'eau à zéro, on vient de voir que $\frac{dv}{dt}$ varie à peine avec la pression, de sorte que l'on peut regarder $\frac{dv}{dt}$ comme constant entre les limites de pression considérées précédemment. Alors, si l'on appelle C et C′ les chaleurs spécifiques de l'eau à zéro sous les pressions constantes p et p',

$$C' - C = -(p' - p)\,AT\frac{d^2v}{dt^2}.$$

Cherchons, d'après cette formule, la chaleur spécifique de l'eau à zéro dans le vide. En la désignant par C′, on a

$$C = 1, \quad p' = 0, \quad p = 10333.$$

D'après les expériences de M. Kopp, le volume v de l'eau à une température t, comprise entre zéro et 25 degrés, est donné par la formule empirique

$$v = v_0(1 - 0,000061043\,t + 0,0000077\,83\,t^2 - 0,00000003734\,t^3),$$

où v_0 désigne le volume du liquide à zéro.

On déduit de cette formule

$$\frac{d^2v}{dt^2} = v_0\,(0,000015566 - 0,00000022404\,t);$$

par conséquent, à zéro,

$$\frac{d^2v}{dt^2} = 0,000015565\,v_0.$$

D'après la table de Despretz,

$$v_0 = 0^{mc},0010001269.$$

On déduit de là

$$C' = 1,0001.$$

La différence entre les deux chaleurs spécifiques de l'eau

à zéro, dans le vide et sous la pression de l'atmosphère, est un nombre plus petit que l'erreur possible d'expérience commise dans la détermination des chaleurs spécifiques en général.

Pour la glace à zéro dans le vide, le manque de données expérimentales ne permet pas de calculer de la même manière la chaleur spécifique correspondante, mais il est permis de croire, d'après ce qui précède, que cette chaleur spécifique ne diffère pas sensiblement de la chaleur spécifique mesurée sous la pression de l'atmosphère.

DE LA VAPEUR D'EAU A ZÉRO.

Après avoir résolu ces problèmes préliminaires, on peut aborder maintenant la question suivante :

L'eau liquide à zéro et la glace à la même température ont-elles la même tension de vapeur ?

Revenons aux notations employées à propos de la chaleur de transformation ; le corps M sera représenté ici par la glace à zéro, le corps M' sera représenté par l'eau liquide à zéro.

I. Supposons d'abord que la fusion de la glace ait lieu sous la pression de l'atmosphère.

La chaleur de transformation est alors la chaleur de fusion de la glace, $Q = 79,25$.

Les autres quantités qui figurent dans l'équation (1) ont alors les significations suivantes :

L chaleur d'évaporation de la glace à zéro,
L' chaleur d'évaporation de l'eau liquide à zéro,
ϖ pression de l'atmosphère,
u_0 volume spécifique de la glace à zéro sous la pression de l'atmosphère,
u'_0 volume spécifique de l'eau liquide à zéro sous la pression de l'atmosphère,
p tension de vapeur de la glace à zéro,

p' tension de vapeur de l'eau liquide à zéro,
u volume spécifique de la glace à zéro sous la pression p,
u' volume spécifique de l'eau liquide à zéro sous la pression p',
q chaleur consommée par le travail intérieur lorsque la glace passe à zéro de la pression de l'atmosphère ϖ à la pression p de sa vapeur,
q' chaleur consommée par le travail intérieur lorsque l'eau liquide passe à zéro de la pression de l'atmosphère ϖ à la pression p' de sa vapeur,
q_1 chaleur consommée par le travail intérieur lorsque la vapeur d'eau à zéro passe de la pression p' à la pression p.

Admettons pour un instant que les deux tensions de vapeur p et p' soient égales, $p = p'$; les deux vapeurs sont alors identiques, $v = v'$, $q_1 = 0$ et, d'après les relations (3) et (4),

$$L - L' = AT(u' - u)\frac{dp}{dt}.$$

L'expression générale (1) de la chaleur de transformation devient, dans notre hypothèse,

$$Q = AT(u' - u)\frac{dp}{dt} + A\varpi(u'_0 - u_0) - Ap(u' - u) + q - q'.$$

Cette relation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$q + A\varpi(u - u_0) \\ = Q - A(u' - u)\left(T\frac{dp}{dt} + \varpi - p\right) + A\varpi(u' - u'_0) + q'.$$

Le premier membre de cette équation représente une limite supérieure de la chaleur X absorbée par la glace lorsqu'elle passe à zéro de la pression de l'atmosphère à la pression p de la vapeur; mais, comme le travail externe est ici peu considérable, on peut poser, avec une approxima-

tion suffisante,

$$X = q + A\varpi(u - u_0),$$

$$(10)\quad X = Q - A(u' - u)\left(T\frac{dp}{dt} + \varpi - p\right) + A\varpi(u' - u'_0) + q'.$$

La quantité de chaleur X ne peut pas être calculée directement dans l'état actuel de nos connaissances. En effet, si l'on appelle l_1 la chaleur de dilatation de la glace à zéro sous le volume u_1,

$$X = \int_{u_0}^{u} l_1 du_1.$$

La chaleur de dilatation l_1 est exprimée par le théorème de Carnot (7), mais le coefficient $\frac{dp}{dt}$ nous est inconnu; la relation (8) ne peut servir à le déterminer. Le coefficient $\frac{dp}{dv}$ est également inconnu. Ainsi, faute de données expérimentales, la quantité de chaleur X ne peut être évaluée directement.

Examinons maintenant le second membre de la relation (10).

1° $Q = 79,25$.

2° $u' - u$ est négatif, $\varpi - p$ est positif; par conséquent le terme $-A(u' - u)\left(T\frac{dp}{dt} + \varpi - p\right)$ est positif.

3° $u' - u'_0$ est positif.

4° q' est la chaleur consommée par le travail intérieur lorsque l'eau liquide passe à zéro de la pression de l'atmosphère à celle de la vapeur, qui est $4^{mm},6$ en colonne de mercure. Or on a vu précédemment que la chaleur consommée par le travail intérieur dans le phénomène inverse, lorsque l'eau passe du vide à la pression de l'atmosphère, a pour valeur 0,0004 environ, par conséquent

$$q' = -0,0004.$$

Ainsi le second membre de la relation (10) est certainement supérieur à 79,25 — 0,0004, ou à 79.

Si l'on admet donc que l'eau liquide et la glace possèdent une même tension de vapeur à zéro, on arrive à cette conclusion : la chaleur absorbée par 1 kilogramme de glace à zéro, en passant de la pression de l'atmosphère à la pression de $4^{mm},6$ de mercure, serait supérieure à 79 calories. En soumettant 1 kilogramme de glace à un excès de pression égal à la pression atmosphérique, il y aurait un dégagement de chaleur supérieur à 79 calories, chaleur suffisante pour fondre la glace. L'hypothèse $p = p'$ conduit donc à un résultat inadmissible.

II. On arrive également à la même conclusion en supposant que la fusion de la glace s'opère non plus sous la pression de l'atmosphère, mais sous une pression p commune aux vapeurs formées par la glace et l'eau liquide.

Dans ce cas non-seulement $p = p'$, $v = v'$, $q_1 = 0$, mais de plus $q = 0$, $q' = 0$, $u_0 = u$, $u'_0 = u'$, $\varpi = p$ et la relation (1) se réduit à

$$Q = AT(u' - u)\frac{dp}{dt}.$$

La température de la fusion de la glace n'est plus zéro, mais elle en diffère bien peu ; M. J. Thomson a déduit, en effet, comme conséquence du théorème de Carnot, qu'une diminution de pression égale à 1 atmosphère élève la température de fusion de la glace de $0°,0075$. D'un autre côté, M. Clausius a établi que la chaleur de fusion de la glace diminue de 0,62 lorsque le point de fusion s'abaisse de 1 degré, ce qui suppose une pression supérieure à 100 atmosphères.

La chaleur de fusion Q est donc bien peu différente de 79 ; mais $u' - u$ est négatif : par conséquent les deux membres de l'équation seraient de signes contraires. On est donc conduit à reconnaître que la glace et l'eau liquide, à

une même température, ne peuvent avoir la même tension de vapeur.

III. Il reste à rendre compte de l'égalité entre les deux tensions de vapeur observées par M. Regnault.

Pour cela, reportons-nous à la relation (5), qui n'est autre chose que la relation fondamentale (1) débarrassée des termes que nous savons maintenant être très-petits,

$$Q = ATpv \frac{d}{dT} \log \left(\frac{p}{p'}\right).$$

Le facteur Apv, si l'on néglige le volume du corps à l'état solide ou à l'état liquide devant le volume de sa vapeur, représente la chaleur latente externe à zéro; d'après la Table de M. Zeuner,

$$Apv = 31,071.$$

A zéro $T = 273$,

$$ATpv = 8482,$$

$$Q = 8482 \frac{d}{dT} \log \left(\frac{p}{p'}\right).$$

Le nombre par lequel il faut multiplier 8482 pour reproduire $Q = 79$ doit donc être fort petit, au plus 0,01; ainsi il suffit que les pressions p et p' soient fort peu différentes pour rendre compte de la formule.

Alors on est conduit à admettre, avec M. Regnault, que l'écart entre les deux tensions de vapeur est tellement petit qu'il ne peut être constaté d'une manière certaine dans les expériences.

La précision des expériences de l'éminent physicien a fait admettre sans conteste l'égalité des deux tensions de vapeur; cette opinion a un tel crédit dans la science qu'il me semble utile de chercher une autre preuve à l'appui de la conclusion précédente. Je l'emprunterai à un ordre de considérations tout différent.

IV. M. Clausius, qui a introduit dans la Thermodyna-

mique la notion de chaleur spécifique d'une vapeur saturée, a démontré la relation suivante [1] :

$$\gamma = C + \frac{dL}{dT} - L,$$

où γ désigne la chaleur spécifique de la vapeur saturée à la température absolue T,

C la chaleur spécifique du liquide soumis à une pression constamment égale à la tension de sa vapeur,

L la chaleur d'évaporation à la température T.

Appliquons cette relation à la glace à zéro : γ désigne alors la chaleur spécifique de la vapeur saturée fournie par la glace à zéro, C désigne la chaleur spécifique de la glace soumise à une pression constamment égale à la tension de sa vapeur, L désigne la chaleur d'évaporation de la glace à zéro.

Si l'on représente par γ', C', L' les quantités analogues pour l'eau liquide à zéro, on a de même

$$\gamma' = C' + \frac{dL'}{dT} - \frac{L'}{T}.$$

Admettons que les vapeurs émises par la glace et par l'eau à zéro aient même tension, que ces vapeurs soient identiques, on a dans ce cas non-seulement $p = p'$, $v = v'$, mais on doit avoir encore $\gamma' = \gamma$. D'ailleurs les volumes spécifiques de l'eau à l'état solide et à l'état liquide sont insignifiants par rapport aux volumes spécifiques de leurs vapeurs, de sorte que, d'après les relations (3) et (4), on peut considérer les deux chaleurs d'évaporation L et L' comme étant égales, $L = L'$; mais alors, si l'on compare les valeurs de γ et de γ', on arrive à ce résultat

$$C = C'.$$

En est-il ainsi ? Pour résoudre cette question, il faut

---

[1] *Théorie mécanique de la Chaleur*, t. I, p. 79

remarquer que les deux chaleurs spécifiques C et C′ ne sont pas données directement par l'expérience; les chaleurs spécifiques de la glace et de l'eau liquide à zéro, que l'on considère habituellement, se rapportent à la pression constante de l'atmosphère, tandis que les deux chaleurs spécifiques C et C′ se rapportent à la pression p de la vapeur à zéro, et de plus elles supposent que l'eau solide ou liquide soit soumise constamment à une pression égale à celle de sa vapeur.

Or, si l'on désigne par C_1 et C'_1 les chaleurs spécifiques de la glace et de l'eau à zéro sous la pression constante p, on a, d'après M. Clausius [1], les deux relations suivantes :

$$C = C_1 - AT\frac{du}{dT}\frac{dp}{dT},$$

$$C' = C'_1 - AT\frac{du'}{dT}\frac{dp}{dT}.$$

Les chaleurs spécifiques C et C′ diffèrent d'ailleurs extrêmement peu des chaleurs spécifiques C_1 et C'_1 dans le cas qui nous occupe; il est aisé de s'en assurer.

M. Clausius a montré déjà qu'à la température de 100 degrés la différence des deux chaleurs spécifiques dans le cas de l'eau est égale à 0,00026; il est aisé de faire le même calcul pour l'eau à zéro. Dans ce cas, d'après la formule de M. Kopp, $\frac{du'}{dT} = -0{,}000000061$; d'après les Tables des tensions de la vapeur d'eau données par M. Regnault, $\frac{dp}{dT} = 0{,}3289$ lorsque la pression est évaluée en millimètres de mercure. En passant aux unités adoptées dans la Thermodynamique, on a finalement

$$C' = C'_1 + 0{,}00000017.$$

La différence entre les deux valeurs de C et de C'_1 est

---

(1) *Théorie mécanique de la Chaleur*, t. I, p. 404.

donc entièrement négligeable; il est facile de faire un calcul analogue pour la glace et de reconnaître que C ne diffère pas sensiblement de C_1.

Les chaleurs spécifiques C_1 et C'_1 se rapportent à la pression constante p; si l'on désigne par C_2 et C'_2 les chaleurs spécifiques de la glace et de l'eau sous la pression de l'atmosphère, on a vu comment les chaleurs spécifiques C_1 et C'_1 peuvent se déduire de C_2 et de C'_2. La tension de la vapeur d'eau à zéro étant très-petite, on peut regarder C'_1 comme la chaleur spécifique de l'eau à zéro dans le vide et l'on a vu que

$$C'_1 = C'_2 + 0,0001.$$

La différence des deux chaleurs spécifiques est donc de l'ordre des quantités négligeables; dans la calorimétrie, on prend C'_2 comme terme de comparaison, $C'_2 = 1$; on peut donc, d'après ce qui précède, regarder C'_1 et par suite C' comme deux quantités bien voisines de l'unité.

Pour la glace, le manque de données expérimentales ne permet pas de déterminer C_1 en fonction de C_2; mais il est permis de croire que la différence entre ces deux chaleurs spécifiques est également fort petite, de sorte que finalement les chaleurs spécifiques C_1 ou C ne doivent pas différer beaucoup de C_2. Or, d'après M. Person, $C_2 = 0,48$; d'après E. Desains, $C_2 = 0,51$.

Par conséquent C est, à peu de chose près, la moitié de C'; on ne saurait donc avoir $C = C'$. Ainsi l'hypothèse de l'identité des vapeurs fournies pour la glace et l'eau doit être rejetée.

V. Les deux chaleurs spécifiques γ et γ' ne peuvent donc être égales; leur différence peut s'évaluer aisément, au moins d'une manière approchée.

Il suffit de remarquer que la chaleur de fusion de la glace a pour expression approchée (2)

$$Q = L - L'.$$

On déduit immédiatement de là

$$\gamma - \gamma' = \mathrm{C} - \mathrm{C}' - \frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}} - \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{T}}.$$

On a d'ailleurs

$$\mathrm{C} = 0{,}48, \quad \mathrm{C}' = 1, \quad \mathrm{Q} = 79, \quad \frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}} = 0{,}62, \quad \mathrm{T} = 273,$$

$$\gamma - \gamma' = -0{,}18.$$

A la température de la glace fondante, la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée est, d'après M. Clausius, égale à — 1,916 ; la différence $\gamma - \gamma'$ est environ égale à la dixième partie de cette valeur, au moins comme première approximation. La faible différence qui existe entre les chaleurs spécifiques des deux vapeurs saturées confirme cette opinion que les deux vapeurs ont des propriétés peu différentes.

VI. En résumé, on peut maintenant, ce me semble, déduire de la discussion précédente la conclusion suivante :

L'eau à zéro émet des vapeurs dont les tensions sont différentes, suivant que cette eau est à l'état solide ou à l'état liquide.

On a considéré l'eau à zéro, parce que l'on possède la plupart des données expérimentales nécessaires à la solution de la question précédente. L'écart entre les deux tensions de vapeur doit être fort petit, comme cela résulte des expériences de M. Regnault ; la théorie en rend compte. La propriété précédente est-elle particulière à l'eau, ou bien se retrouve-t-elle dans d'autres corps avec un écart plus marqué des deux tensions de vapeur? Des expériences ultérieures permettront peut-être de décider cette question : il nous suffit pour le moment d'avoir démontré, dans le cas d'un seul corps, que les tensions des vapeurs émises à la même température sont différentes, suivant que le corps est à l'état solide ou liquide.

DES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES ET ISOMÉRIQUES.

La propriété précédente une fois établie, il est facile d'en faire l'application aux transformations allotropiques et isomériques, étudiées par MM. Troost et Hautefeuille.

Phosphore. — D'après les expériences remarquables de ces savants, le phosphore ordinaire, à la température de 360 degrés, a une tension de vapeur égale à $3^{atm},2$. Cette vapeur, sous l'action prolongée de la chaleur, dépose du phosphore rouge, et la transformation s'arrête lorsque la tension de la vapeur prend la valeur minima $0^{atm},6$, que MM. Troost et Hautefeuille ont appelée *tension de transformation*. Cette tension minima peut être considérée, d'après ce qui précède, avec M. Hittorf [1], comme la tension maxima de la vapeur de phosphore rouge à la température de l'expérience.

En supposant que le phosphore blanc corresponde à l'état du corps désigné par M, à propos de la chaleur de transformation, et le phosphore rouge au second état M′, on a donc, en conservant les notations précédentes,

$$T = 273 + 360, \quad p = 3^{at},2, \quad p' = 0^{atm},6,$$

d'après MM. Troost et Hautefeuille, à la température de 440 degrés, ou

$$T = 273 + 440, \quad p = 7^{atm},5, \quad p' = 1^{atm},75.$$

Le poids du litre de phosphore, resté à l'état de vapeur à 360 degrés, après 240 heures de chauffe, est $1^{gr},4$; le volume spécifique de la vapeur de phosphore rouge, à cette température, est donc

$$v' = \frac{1^{mc}}{1,4}.$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 199.

Si l'on applique la formule (5) à ces données d'expérience, on trouve pour expression approchée de la chaleur de transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, dans les conditions particulières de l'expérience,

$$Q = -17,5.$$

Ainsi, comme l'avait annoncé M. Favre, peu de temps après la découverte de M. Schrötter, le phosphore blanc dégage de la chaleur en passant à l'état de phosphore rouge. D'après une expérience de M. Hittorf, la transformation du phosphore blanc liquide à 280 degrés détermine une élévation brusque de la température, qui passe de 280 à 370 degrés. Si l'on désigne par c la chaleur spécifique du phosphore dont la température s'élève ainsi, on doit avoir $c \times 90 = 17,5$; on tire de là $c = 0,19$: ce nombre diffère peu de la chaleur spécifique trouvée par M. Regnault [1].

Acide cyanique. — Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont montré que la transformation de la cyamélide et de l'acide cyanurique en acide cyanique est limitée par une tension de transformation variable avec la température. Cette tension à une même température est la même, qu'on parte de la cyamélide ou de l'acide cyanurique.

Si l'on considère l'acide cyanique comme la vapeur fournie par la cyamélide ou par l'acide cyanurique, on retrouve ici un corps qui, sous deux états M et M′, peut émettre des vapeurs dont les tensions sont égales ou peu différentes, comme cela avait lieu pour la vapeur d'eau.

L'acide cyanique liquide, la cyamélide et l'acide cyanurique peuvent être considérés comme trois états distincts d'un même corps; chacun de ces états correspond à une tension de vapeur particulière.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 1077.

Cyanogène. — Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont montré que la transformation du paracyanogène en cyanogène est limitée par une tension de transformation variable avec la température.

Le gaz cyanogène provenant de la transformation du paracyanogène peut être considéré comme la vapeur du paracyanogène. J'ai déjà eu l'occasion de remarquer que la chaleur de transformation du paracyanogène en cyanogène peut être exprimée, au moyen du théorème de Carnot, par la même formule que la chaleur d'évaporation d'un corps liquide ou solide ([1]).

En résumé, s'il est démontré qu'un même corps à la même température peut se présenter sous des états différents auxquels correspondent des tensions de vapeur distinctes, les transformations qui ont fait l'objet des belles recherches de MM. Troost et Hautefeuille peuvent être considérées comme des phénomènes de vaporisation. Cette manière de voir, si elle était acceptée, serait la confirmation des vues développées par M. H. Sainte-Claire Deville, sur l'analogie qui existe entre les phénomènes chimiques et les phénomènes physiques; des phénomènes en apparence très-différents, tels que les transformations allotropiques et isomériques et les changements d'état physique, seraient liés de la façon la plus étroite. Du reste, quelle que soit l'opinion que l'on puisse adopter à ce sujet, les formules de la Thermodynamique restent toujours applicables aux transformations, de même qu'aux changements d'état.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXII, p. 759.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE;

Par M. Auguste HOUZEAU.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 30 décembre 1872.

Le procédé de dosage volumétrique de l'arsenic et de l'antimoine que je vais exposer est applicable à tous les cas, et ils sont nombreux, où ces corps peuvent être ramenés à l'état d'une combinaison réductible par l'hydrogène, avec production d'hydrogène arsénié ou stibié. Son principal avantage est de pouvoir fournir des résultats exacts, même quand on opère sur de très-petites quantités de matière.

Il est basé sur la propriété, établie par M. Dumas, qu'ont ces hydrures d'arsenic et d'antimoine de précipiter la dissolution aqueuse du nitrate d'argent. Mes observations montrent, de plus, que l'absorption de ces hydrures gazeux est instantanée et complète, quelle que soit la rapidité avec laquelle ils passent dans la dissolution d'argent, et qu'en outre la quantité d'argent précipitée est exactement proportionnelle à la quantité d'arsenic ou d'antimoine intervenue sous forme de composé hydrogéné.

$$6(\mathrm{AgO, AzO^5}) + \mathrm{AsH^3} = 6\,\mathrm{AzO^5} + 3\,\mathrm{HO} + 6\,\mathrm{Ag} + \mathrm{AsO^3},$$

d'où

$$1\,\mathrm{Ag} = 0,11574\,\mathrm{As}.$$

$$3(\mathrm{AgO, AzO^5}) + \mathrm{SbH^3} = 3\,\mathrm{AzO^5} + 3\,\mathrm{HO} + 3\,\mathrm{Ag} + \mathrm{Sb},$$

d'où

$$1\,\mathrm{Ag} = 0,1867\,\mathrm{Sb}.$$

Par conséquent, le poids total de l'argent étant connu dans sa solution titrée, il suffit d'apprécier celui qui reste en dissolution, après le passage du gaz arsénical ou stibié,

pour en déduire la valeur de l'arsenic ou de l'antimoine. C'est là une méthode indirecte qui est applicable au dosage de ces deux corps.

On peut cependant, et avec autant d'exactitude, doser directement l'arsenic qui est contenu dans la dissolution d'argent, à l'état d'acide arsénieux. On emploie à cet effet, comme nous le verrons plus loin, une dissolution titrée d'hypochlorite de soude ou de permanganate de potasse.

La méthode de dosage comprend les deux phases principales suivantes :

1° La conversion de l'arsenic ou de l'antimoine en hydrure gazeux, et l'absorption de cet hydrure par le nitrate d'argent titré ;

2° Son évaluation, d'après l'argent précipité, c'est-à-dire d'après l'argent manquant à la dissolution titrée

CONVERSION DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE EN HYDRURE GAZEUX.

Cette conversion s'accomplit en versant la combinaison arsénicale ou stibiée dans un appareil de Marsh, modifié pour la circonstance.

Celui que j'emploie se compose d'une éprouvette à pied d'environ 300 centimètres cubes de capacité, dont le bouchon donne passage, suivant l'usage, à deux tubes, l'un vertical et l'autre courbé à angle droit. Le premier, d'un diamètre semblable à celui des tubes à gaz, est muni à son orifice supérieur d'un petit entonnoir ; son extrémité inférieure effilée plonge dans le liquide de l'éprouvette.

Le second tube, d'un diamètre beaucoup plus large (environ $0^m,010$), est rempli d'une colonne de petits fragments de chaux vive ou de craie, mesurant au minimum $0^m,25$ de longueur, et qu'on maintient entre deux forts tampons d'amiante. C'est à ce tube qu'on adapte deux éprouvettes ou tubes à essai (larges de $0^m,014$ et longs

de $0^{m},360$), d'une contenance chacun d'environ 60 centimètres cubes et reliés entre eux par un caoutchouc. Dans ces petites éprouvettes, on met 2 ou 3 centimètres cubes de la liqueur d'argent titrée, qu'on étend ensuite et approximativement du même volume d'eau pure.

L'appareil une fois disposé, on ajoute dans l'éprouvette à pied la quantité de zinc pur qui est nécessaire pour la durée de l'expérience, et dont le poids doit être environ le tiers de celui de l'acide chlorhydrique qui sera consommé.

Pour alimenter l'appareil de Marsh, je donne la préférence à cet hydracide sur l'acide sulfurique, à cause de la grande facilité avec laquelle on l'obtient privé d'arsenic et d'acide sulfureux ([1]). Sa réaction sur le zinc est, en outre, rapide et ne présente point les difficultés qu'on observe trop souvent avec l'acide sulfurique pur. Il est indispensable d'ailleurs, avant de verser l'acide, de recouvrir le zinc d'une certaine quantité d'eau destinée à modérer, dans le commencement, la réaction de l'acide. Une fois la substance arsénicale ou stibiée ajoutée dans l'appareil, on continue à l'alimenter d'acide chlorhydrique par le tube droit.

([1]) Pour cet usage, l'acide chlorhydrique ne doit ni précipiter par le chlorure de baryum, ni décolorer le permanganate de potasse. Essayé à l'appareil de Marsh, il ne doit donner aucune tache arsénicale.

On le prépare en faisant bouillir, dans une fiole à fond plat et jusqu'à réduction aux deux tiers du volume primitif, l'acide chlorhydrique ordinaire, additionné d'une quantité suffisante de chlorure de baryum, pour précipiter tout l'acide sulfurique. Le liquide qui reste dans la fiole n'est plus arsénifère. 3 litres d'acide du commerce fournissent ainsi, en moins de trois heures, 2 litres d'acide faible privé d'arsenic.

L'acide chlorhydrique concentré s'obtient en distillant dans une cornue, et *sans faire bouillir*, l'acide ordinaire auquel on a ajouté $0^{gr},10$ de chlorate de potasse par litre d'acide. Le liquide qu'on a reçu dans un matras contenant un peu d'eau n'est pas arsénifère. Il contient du chlore dont on le débarrasse par une addition de limaille de fer ou par une ébullition de quelques minutes. A. Houzeau, *Étude sur l'acide chlorhydrique arsénifère du commerce.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. VII.)

L'hydrogène arsénié ou antimonié, en traversant la colonne d'amiante et de chaux, s'y dépouille entièrement des projections salines et de la vapeur chlorhydrique; il arrive dans la dissolution d'argent, où il est instantanément absorbé, quelle que soit presque la rapidité de son dégagement. Il est rare, en effet, que le liquide du deuxième tube éprouve une altération quelconque, à moins que l'hydrure gazeux ne soit en trop grande quantité. Dans tous les cas, on a ainsi la preuve, contrairement à ce que quelques chimistes ont avancé, que l'hydrogène pur ne réduit pas le nitrate d'argent.

Autant que possible, on doit éviter de mettre dans le générateur d'hydrogène, alimenté par l'acide chlorhydrique, des substances contenant ou pouvant former, à l'état de liberté, des acides sulfurique et sulfureux. Les sulfates ne semblent pas nuire.

ÉVALUATION DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE.

La dissolution titrée d'argent que j'emploie est la même que celle dont on se sert fréquemment dans les laboratoires; elle contient par centimètre cube $0^{gr},0305$ d'argent, précipitant $0^{gr},010$ de chlore ou $0^{gr},0165$ de chlorure de sodium (Na Cl).

Quand elle est neutre, on doit acidifier, avec deux ou trois gouttes d'acide azotique, la prise qu'on en fait pour l'essai de l'arsenic, afin d'éviter une légère précipitation d'arsénite d'argent. L'acide acétique produit le même résultat. Le dépôt métallique est alors noir. Il est même préférable d'employer l'acide acétique, quand on craint qu'un trop grand excès d'acide nitrique pourrait dissoudre une portion de l'argent précipité.

On titre l'argent, avant et après l'action de l'hydrogène arsénié ou antimonié, avec une dissolution de sel marin (contenant $3^{gr},5$ de sel fondu par litre), qu'on verse dans

le tube même où s'est faite l'absorption du gaz. Le chlorure d'argent, ainsi que l'argent métallique, se dépose rapidement par l'agitation (méthode de Gay-Lussac) ([1]).

La différence entre le volume de la liqueur salée exigée pour la précipitation totale de l'argent de sa dissolution titrée, *avant* sa réduction par le gaz arsénical ou antimonié, et le volume de cette liqueur qui a servi à précipiter l'argent resté en dissolution *après* le passage du gaz, donne la quantité de la liqueur salée à laquelle correspond le poids de l'argent précipité, qui est équivalent au poids de l'arsenic ou de l'antimoine absorbé par le sel d'argent.

Exemples :

Première expérience.

On met successivement dans l'appareil de Marsh, auquel on a ajouté les tubes contenant la dissolution titrée d'argent :

10 grammes de zinc ;
10 centimètres cubes d'eau ;
1 centimètre cube de dissolution arsénicale contenant $3^{mg},33$ d'arsenic ([2]) ;
30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique non arsénifère.

([1]) Quand le dépôt d'argent métallique est trop abondant, il y a avantage à jeter la liqueur sur un tout petit filtre de 2 à 3 centimètres de hauteur et à le laver avec une vingtaine de grammes d'eau, y compris la liqueur de lavage des tubes. Il est cependant plus expéditif de prendre le volume total du liquide, y compris son précipité, de le verser sur un filtre sec qu'on ne lave pas, et de doser l'argent restant en dissolution sur la liqueur filtrée dont on prend également le volume. Le calcul fait connaître pour le volume total l'argent trouvé.

Le dosage peut également s'effectuer par le procédé de Mohr. Dans ce cas, la manipulation est inverse : la liqueur d'argent, après le passage de l'hydrure gazeux, est étendue de cinq fois son volume d'eau, puis filtrée (sans lavage) et introduite ensuite dans une burette graduée. On la verse dans un verre contenant 5 centimètres cubes de la dissolution salée, à laquelle on a mêlé 1 centimètre cube d'une dissolution de chromate neutre de potasse saturée à froid.

([2]) Cette liqueur arsénieuse est la même que celle qui sert aux essais

Quand l'acide chlorhydrique est saturé, ce qui arrive généralement au bout de quarante minutes pour les quantités ci-dessus désignées de zinc et d'acide, on met fin à l'expérience, et l'on procède au titrage du sel d'argent dans le tube même où a eu lieu l'absorption de l'hydrure arsénical, sans qu'il soit nécessaire de séparer le dépôt d'argent métallique [1].

Chacun de ces tubes avait reçu 2 centimètres cubes de liqueur d'argent titrée $= 0^{gr},061$ Ag.

Avant le passage de l'hydrogène arsénié, ces 2 centimètres cubes de liqueur d'argent exigeaient, pour la précipitation totale de l'argent, $10^{cc},7$ de liqueur salée.

Après le passage du gaz, ils n'ont plus exigé que $5^{cc},6$ de la même liqueur salée. D'où la différence $5^{cc},1$ correspond à l'argent manquant, soit $0^{gr},0290$ Ag, qui a été précipité par l'hydrogène arsénié, et ce poids, d'après la formule représentant la réaction, est équivalent à $3^{mg},36$ d'arsenic.

Ainsi on a mis sous forme d'acide arsénieux...	$3^{mg},33$ d'arsenic
Et l'on retrouve, par ce mode de dosage	3,36 »
Gain	0,03 d'arsenic

Deuxième expérience.

$9^{mg},99$ As, sous forme d'acide arsénieux, sont mis dans le même appareil de Marsh, avec les mêmes doses de zinc, d'acide et d'eau. L'hydrogène arsénié est absorbé entièrement par le

---

chlorométriques. On l'obtient en dissolvant $0^{gr},444$ d'acide arsénieux sublimé dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur étendu d'environ son volume d'eau, auxquels on ajoute 70 centimètres cubes d'eau pour compléter le volume de 100 centimètres cubes.

1 centimètre cube de cette liqueur représente donc..... $\begin{cases} 4^{mg},40 \ AsO^3 \\ 8,07 \ AsCl^3 \\ 3,33 \ As \end{cases}$

[1] Voici, à ce sujet, le résultat de deux expériences :

Arsenic mis dans l'appareil de Marsh, sous forme d'acide arsénieux............		$3^{mg},33$ As
Arsenic trouvé	en ne séparant pas le dépôt d'argent.....	3,36 As
	en séparant par filtration le dépôt d'argent....	3,49 As

premier tube, qui contient 6 centimètres cubes d'argent titré $= 0^{gr},183$ Ag, acidulés par 4 centimètres cubes d'acide acétique. Ce dosage donne

Titre de la liqueur d'argent.....	*Avant*	$32^{cc},10$ NaCl (précipitant $0^{gr},183$ Ag),
	Après	16,65
Différence......		15,45 NaCl = 0,0881 Ag = $10^{mg}18$

(calculé d'après la formule).

Résumé :

	mg
Arsenic mis.........	9,99
Arsenic retrouvé....	10,18
Gain......	0,19

La méthode est donc exacte.

Cependant, la sensibilité de cette méthode devant dépendre, dans une certaine mesure, du volume du liquide sur lequel on opère, il peut être préférable, pour avoir plus de précision dans certains cas, de déterminer directement, par un essai préalable, la valeur de l'arsenic correspondant à l'argent précipité, en opérant sur une quantité connue d'arsenic qu'on passe à l'appareil de Marsh, dans les mêmes conditions de volume où seront accomplis les dosages subséquents. Il est vrai que cette manière d'agir nécessite l'emploi d'une liqueur titrée d'acide arsénieux.

ÉVALUATION DIRECTE DE L'ARSENIC.

Au lieu d'évaluer l'arsenic par l'argent précipité, il est possible d'en apprécier directement la proportion, en dosant par un simple essai chlorométrique l'acide arsénieux que renferme la liqueur d'argent, après le passage de l'hydrogène arsénié.

A cet effet, on ajoute dans le tube même où a lieu l'absorption de l'arsenic par le sel d'argent un ou plusieurs centimètres cubes, c'est-à-dire un excès d'une dissolution

de sel marin aux $\frac{3}{100}$, afin de précipiter la totalité de l'argent, et on étend le tout d'une quantité suffisante d'eau, pour que le mélange occupe exactement un volume de 50 centimètres cubes, qu'indique d'ailleurs un trait de lime fait sur le tube. On agite fortement pour éclaircir la liqueur, dans laquelle on a versé d'ailleurs quelques gouttes d'acide azotique, si elle n'en contenait pas déjà, et on jette le tout sur un petit filtre sec qu'on doit éviter de laver ensuite.

46 centimètres cubes sont prélevés sur la liqueur filtrée très-limpide. On les verse dans un verre à pied, *on les acidule* [1] *avec* 1 *ou* 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, incolore, et, après les avoir faiblement colorés en bleu avec 2 ou 3 gouttes de sulfate d'indigo, on évalue l'arsenic avec une dissolution d'hypochlorite de soude dont le titre a été fixé préalablement par la liqueur arsénieuse décrite plus haut. Dans mes essais, le titre de l'hypochlo-

---

(1) Cette addition d'acide est nécessaire, car en l'omettant on peut commettre les erreurs les plus graves, ainsi que l'indiquent les titrages suivants, opérés sur un volume de 50 centimètres cubes d'eau contenant à l'état d'acide arsénieux $3^{mg},33$ ou $9^{mg},99$ d'arsenic métallique.

Arsenic.		Hypochlorite de soude titré.
mg		cc
3,33	sans addition d'acide chlorhydrique exigent..........	7,1
9,99	» devraient exiger..	21,3
	Sans addition d'acide HCl, ils exigent seulement............	17,0
	Soit une différence de..................................	4,3

Au contraire,

Arsenic.		Acide chlorhydrique.		Hypochlorite.
mg		cc		cc
3,33	avec addition de....	2	prennent....	6,1
»	»	2	»	6,1
»	»	1	»	6,1
9,99	»	1	» .. .	18,1

rite était de 6 centimètres cubes pour $3^{mg},33$ d'arsenic, dilués dans environ 50 centimètres cubes de liquide.

Exemples :

I. — $9^{mg},99$ d'arsenic sont mis, à l'état d'acide arsénieux, dans l'appareil de Marsh et absorbés par 6 centimètres cubes de solution d'argent contenant $0^{gr},183$ Ag, et additionnés de 4 centimètres cubes d'acide acétique. On précipite ensuite tout l'argent par un excès de sel marin et l'on filtre.

Soit le volume total de la liqueur filtrée contenant l'arsenic	50^{cc}
Pris pour doser l'arsenic par l'hypochlorite	46^{cc}
D'où la liqueur restée ou absorbée par le filtre ..	4^{cc}

Ces 46 centimètres cubes ont exigé $16^{cc},4$ d'hypochlorite, dont $0^{cc},1 = 0^{mg},0564$ As, d'où 46 centimètres cubes contiennent $9^{mg},25$ d'arsenic; d'où 50 centimètres cubes renferment $10^{mg},04$ d'arsenic total.

Résumé :

	mg
Arsenic mis........	9,99
Arsenic retrouvé....	10,04
Différence.....	0,05

II. — Résultat analogue sous une autre forme : $3^{mg},33$ d'arsenic à l'état AsO^3 exigent directement $6^{cc},1$ d'hypochlorite de soude.

$3^{mg},33$ d'arsenic, après avoir passé par l'appareil de Marsh et avoir été absorbés par 2 centimètres cubes de liqueur d'argent ($= 0^{gr},061$ Ag), exigent encore $6^{cc},2$ du même hypochlorite de soude.

Différence : $0^{cc},1$.

Dans ces expériences, l'arsenic ayant été dosé en même temps par les deux moyens, la méthode directe et la méthode indirecte, je place ici les résultats obtenus :

	Arsenic mis. (mg)	Arsenic trouvé. (mg)
Arsenic calculé par l'argent manquant à la liqueur d'argent titrée.........	3,33	3,36
	9,99	10,18
Arsenic dosé directement, à l'état d'acide arsénieux, par l'hypochlorite.......	9,99	10,04
	3,33	3,38

Avec la méthode directe, l'emploi d'une liqueur titrée d'argent n'est pas nécessaire.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE.

Pour doser l'antimoine, on procède de la même manière que pour l'arsenic (méthode indirecte). On fait usage des mêmes liqueurs titrées d'argent et de sel marin. La réaction de l'hydrogène antimonié sur le sel d'argent s'effectue d'après l'équivalence suivante, justifiée d'ailleurs par mes expériences directes :

$$3(AgO, AzO^5) + SbH^3 = 3AzO^5 + 3HO + 3Ag + Sb \ldots$$
$$324\,Ag = 60,5\,Sb.$$

D'après cette formule, 1 d'argent précipité (Ag) équivaut à 0,1867 d'antimoine (Sb).

De même que pour l'arsenic, le dosage de l'argent restant en dissolution après le passage de l'hydrure d'antimoine peut s'effectuer avec la liqueur salée, sans séparation préalable au moyen d'un filtre, du dépôt métallique noir. Deux centimètres cubes d'argent titré (contenant $61^{mg},0$ Ag) suffisent pour absorber complétement, et d'une manière presque instantanée, $5^{mg},00$ d'antimoine. Dans ces conditions, je n'ai jamais vu le second tube à l'argent noircir.

La quantité de zinc nécessaire pour alimenter l'appareil de Marsh n'est pas indifférente. Si elle est trop faible, une partie de l'antimoine n'est pas convertie en hydrure ga-

zeux et reste dans l'appareil; 10 grammes de zinc et 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, additionnés de 10 centimètres cubes d'eau, employés dans une éprouvette de 300 centimètres cubes de capacité, suffisent pour éliminer en totalité $10^{mg},0$ d'antimoine à l'état de chlorure.

Épreuve de la méthode.

$5^{mg},00$ d'antimoine, convertis en hydrogène stibié, sont absorbés par 2 centimètres cubes d'argent titré $= 61^{mg},0$ Ag.

Avant le passage de l'hydrogène antimonié, ces 2 centimètres cubes d'argent sont précipités exactement par.	$10^{cc},42$	de sel marin.
Après le passage du gaz, l'argent restant en dissolution est précipité par....	$6^{cc},00$	id.
D'où la liqueur salée non employée représentant l'argent précipité	$4^{cc},42$	id.

$= 25^{mg},8$ d'argent précipité.

D'après la formule précédente, $25^{mg},8$ d'argent précipité équivalent à $4^{mg},82$ d'antimoine.

Résumés :

	I.	II.	III.
	mg	mg	mg
Antimoine mis	5,00	10,00	10,00
Antimoine trouvé ..	4,82	9,84	9,92
Différence.........	0,18	0,16	0,08

Dans des recherches délicates où l'on voudrait avoir encore plus de précision et où l'intérêt scientifique consisterait surtout à avoir des résultats obtenus dans des conditions comparables, on pourrait, de même que pour l'arsenic, se servir comme point de départ de la valeur de l'antimoine correspondant à l'argent précipité, cette valeur trouvée directement par l'expérience, au lieu de

prendre celle qui est indiquée par la formule. De cette façon, on éviterait les erreurs qui peuvent résulter de l'emploi de volumes fort inégaux de liquides passés à l'appareil de Marsh. C'est ainsi que, dans l'expérience I, la proportion d'argent précipitée, qui est de $25^{mg},8$, équivaudrait à $5^{mg},0$ d'antimoine trouvés par l'expérience, et non à $4^{mg},8$ que fournit le calcul de la formule.

SÉPARATION ET DOSAGE DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE A L'ÉTAT DE MÉLANGE.

La même méthode peut servir à doser ces deux corps lorsqu'ils sont mélangés [1]; elle est en outre applicable à l'analyse d'un mélange d'hydrogène arsénié et stibié. En effet, en faisant passer ces deux gaz dans une dissolution d'argent, leur réaction produit un dépôt d'argent qui est équivalent à la dose d'arsenic et d'antimoine que ces gaz contiennent. L'arsenic reste dans la liqueur à l'état d'acide arsénieux facilement dosable par l'hypochlorite de soude. Défalquant du poids total de l'argent précipité le poids de l'argent qui correspond à l'arsenic contenu dans l'acide arsénieux, on a, par différence, celui de l'antimoine [2].

Exemple :

Matières employées pour alimenter l'appareil de Marsh :

Zinc, 20 grammes; eau, 10 centimètres cubes; acide chlorhydrique, 60 centimètres cubes.

---

[1] J'ai toujours observé que l'addition d'un sel d'antimoine (protochlorure ou émétique) dans le mélange de zinc et d'acide chlorhydrique communiquait à ce dernier une coloration brune disparaissant au fur et à mesure du dégagement de l'hydrogène stibié.

Il n'en est pas de même avec l'arsenic: le mélange demeure incolore.

[2] Cette réaction des hydrures d'arsenic et d'antimoine sur le sel d'argent légèrement acide peut, en outre, servir à la recherche qualitative de ces corps. L'arsenic se trouvera toujours dans la partie soluble, et l'antimoine dans la partie insoluble.

Analyse : Mélange d'une dissolution arsénieuse et de chlorure d'antimoine contenant :

Arsenic..........	$3^{mg},38$
Antimoine........	$5^{mg},00$

Solution d'argent employée dans un seul tube (le deuxième tube témoin ne change pas) : 4 centimètres cubes = $122^{mg},0$ Ag, exigeant $20^{cc},84$ de liqueur salée, et qu'on acidifie avec trois gouttes d'acide nitrique.

1° *Dosage de l'argent total précipité par l'arsenic et l'antimoine.*

Après le passage des gaz, l'argent restant en dissolution exige $11^{cc},05$ de liqueur salée; d'où la liqueur salée non employée représentant l'argent total précipité est de $9^{cc},79 = 57^{mg},3$ d'argent précipité.

2° *Dosage de l'arsenic à l'état d'acide arsénieux* (*méthode directe*).

La liqueur totale séparée par filtration du chlorure d'argent exige $6^{cc},2$ d'hypochlorite de soude, dont $6^{cc},1$ représentent $3^{mg},33$ d'arsenic; soit $3^{mg},38$ d'arsenic dosé qui précipitent $29^{mg},2$ d'argent.

3° *Dosage de l'antimoine.*

Argent total précipité par l'arsenic et l'antimoine..........	$57^{mg},3$
Argent précipité par l'arsenic.	$29^{mg},2$
D'où l'argent précipité par l'antimoine	$28^{mg},1 = 5^{mg},24$ d'antimoine.

Résumé :

	Mis.	Trouvé.
	mg	mg
Arsenic..............	3,33	3,38
Antimoine..........	5,00	5,24

DOSAGE DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE MÉLANGÉS A DES MATIÈRES ORGANIQUES.

Dans ces cas, la méthode fournit encore des résultats exacts; seulement il faut détruire la matière organique par un traitement préalable à l'acide chlorhydrique, ainsi que je l'indiquerai dans un Mémoire spécial.

Pour le moment, je me borne à exposer les résultats obtenus :

		I.	II.	III.
		mg	mg	mg
Arsenic mélangé à des matières organiques,	mis ...	7,5	7,5	7,5
	trouvé.	7,7	7,3	7,1
Antimoine mélangé à des matières organiques,	mis ...	40,0	10,0	5,0
	trouvé.	39,7	9,2	4,8

CONVERSION DES SULFURES, PHOSPHURES, ETC., D'ARSENIC ET D'ANTIMOINE EN COMPOSÉS RÉDUCTIBLES PAR L'HYDROGÈNE.

Le dosage volumétrique de l'arsenic et de l'antimoine peut encore s'effectuer sur leurs composés que ne réduit pas l'hydrogène, quand, par une oxydation préalable, on les a transformés en sulfate, phosphate, arséniate, antimoniate, etc. Il suffit de les attaquer à une douce chaleur par l'eau régale, ou mieux par l'acide chlorhydrique additionné de petites quantités de chlorate de potasse. Après dissolution, on évapore à siccité au bain-marie pour expulser les composés nitreux ou le chlore en excès. On redissout le résidu par l'acide chlorhydrique pur ou additionné d'acide tartrique, et l'on verse la liqueur dans l'appareil de Marsh.

Ce traitement oxydant devra même être toujours employé quand on recherchera quantitativement l'arsenic et l'antimoine dans une substance à composition inconnue, attendu que les acides sulfureux, sulfhydrique, l'hydro-

gène phosphoré, etc., réagissent sur la dissolution d'argent à la manière de l'hydrogène arsénié et stibié. C'est à tort qu'on attribue la même propriété à l'hydrogène pur.

Une cause d'erreur non moins grave, quoique plus grossière, et contre laquelle cependant l'opérateur ne saurait trop se mettre en garde dans l'application de cette méthode de dosage, est celle qui résulte de la difficulté d'obtenir longtemps, avec un bouchon de liége à grand diamètre, une bonne fermeture de l'éprouvette d'où se dégage l'hydrogène. On n'arrive guère sûrement et d'une façon durable à cette fermeture hermétique qu'en recouvrant d'une *calotte* en caoutchouc le bouchon, les tubes et l'éprouvette qui composent l'appareil de Marsh. Mieux vaut encore substituer entièrement aux bouchons de liége les nouveaux bouchons en caoutchouc durci, dont on commence à faire usage dans les laboratoires.

En terminant, je me fais un devoir de signaler l'intelligent concours que m'a prêté, dans l'exécution de ce travail, M. Adolphe Renard, l'un des élèves de l'École des Sciences de Rouen.

RÉSUMÉ.

Les observations qui sont consignées dans ce Mémoire établissent les faits suivants :

I. Les hydrogènes arsénié et stibié sont en totalité et presque instantanément absorbés par le nitrate d'argent légèrement acide, selon les équivalences suivantes, confirmées par l'analyse :

$$6(AgO, AzO^5) + AsH^3 = 6AzO^5 + 3HO + 6Ag + AsO^3,$$

d'où

$$1\,Ag = 0,11574\,As;$$

$$3(AgO, AzO^6) + SbH^3 = 3AzO^5 + 3HO + 3Ag + Sb,$$

d'où

$$1\,Ag = 0,1867\,Sb.$$

II. On peut fonder sur cette réaction, un procédé exact et sensible pour doser indirectement l'arsenic et l'antimoine, d'après la quantité d'argent précipitée, et pour doser directement l'arsenic, d'après la proportion d'acide arsénieux formée.

III. *Procédé indirect.* Il consiste à verser dans l'appareil de Marsh, alimenté par du zinc et de l'acide chlorhydrique privés d'arsenic, la substance arsénicale ou stibiée qui est réductible par l'hydrogène; à recevoir les gaz, après leur passage sur une colonne de craie, dans une dissolution titrée de nitrate d'argent neutre, qu'on étend ensuite de son volume d'eau et qu'on acidule avec deux ou trois gouttes d'acide azotique, ou mieux avec $0^{cc},5$ d'acide acétique, pour éviter la précipitation d'une certaine quantité d'arsénite d'argent.

L'argent restant en dissolution est apprécié dans le tube même, par une liqueur titrée de sel marin, d'après la méthode de Gay-Lussac.

IV. La dissolution neutre et titrée d'argent que j'emploie a pour composition :

1 centimètre cube = $30^{mg},5$ Ag, équivalant à	$10,0^{mg}$	Cl,
	$165,0$	NaCl,
	$3,53$	As,
	$4,59$	AsO^3,
	$8,68$	$AsCl^3$,
	$5,69$	Sb.

La liqueur salée s'obtient en dissolvant dans 1 litre d'eau $3^{gr},3$ de sel marin fondu; 5 centimètres cubes environ de cette dissolution précipitent tout l'argent contenu dans 1 centimètre cube du liquide titré précédent, soit $30^{mg},5$ Ag.

Bien que l'absorption, par le sel d'argent, des hydrures d'arsenic et d'antimoine soit instantanée, il est prudent,

pour éviter des pertes, d'employer un volume de dissolution d'argent double de celui qui, d'après la composition ci-dessus, serait strictement nécessaire pour absorber la quantité d'arsenic ou d'antimoine qu'on suppose exister. En général, dans ces cas, un seul tube absorbant suffit. La durée d'un dosage de 5 ou 10 milligrammes d'arsenic ou d'antimoine n'excède pas une heure et demie.

V. Les proportions de zinc et d'acide chlorhydrique à employer pour alimenter l'appareil de Marsh varient nécessairement avec la quantité d'arsenic et d'antimoine à doser. L'expérience montre que 10 grammes de zinc et 30 centimètres cubes d'acide concentré suffisent largement, dans une éprouvette de 300 centimètres cubes de capacité, pour expulser, à l'état d'hydrure gazeux, 10 milligrammes d'arsenic et d'antimoine.

VI. *Méthode directe.* Le dosage de l'arsenic peut s'opérer avec autant de précision par la *méthode directe,* qui consiste à effectuer un véritable essai chlorométrique sur la dissolution d'argent qui a servi à l'absorption de l'hydrogène arsénié.

A cet effet, on précipite tout l'argent de cette dissolution par un léger excès d'une liqueur salée à 3 pour 100 de chlorure de sodium ; on prend exactement le volume total du liquide et du précipité (soit 25 ou 50 centimètres cubes), qu'on verse ensuite sur un filtre sec et qu'on ne lave pas. La liqueur filtrée, très-claire et mesurée (22 ou 46 centimètres cubes), est versée dans un verre à pied et *additionnée de* 1 *ou de* 2 *centimètres cubes* d'acide chlorhydrique pur, incolore. On apprécie ensuite la quantité d'acide arsénieux qu'elle renferme, par l'indigo et une liqueur titrée d'hypochlorite de soude, dont 6 centimètres cubes environ équivalent à $4^{mg}.40$ AsO^3 ou à $3^{mg},33$ As, c'est-à-dire à 1 centimètre cube de la dissolution arsénieuse normale de Gay-Lussac.

VII. Les résultats suivants établissent l'exactitude de la méthode indirecte et de la méthode directe :

	Arsenic.		Antimoine.	
	Mis.	Trouvé.	Mis.	Trouvé.
Méthode indirecte. Arsenic et antimoine calculés par l'argent manquant à la liqueur d'argent titrée	mg 3,33	mg 3,36	mg 5,00	mg 4,82
	9,99	10,18	10,00	9,88
Méthode directe. Arsenic dosé à l'état d'acide arsénieux par l'hypochlorite de soude titré	9,99	10,04		
	3,33	3,38		

VIII. Les deux méthodes employées simultanément peuvent servir à doser avec précision un mélange de composés stibiés et arsénicaux, ainsi qu'à analyser quantitativement l'hydrogène arsénié mêlé à l'hydrogène antimonié.

Exemple :

Argent total précipité par les hydrures d'arsenic et d'antimoine	$57^{mg},3$
Argent précipité par l'hydrure d'arsenic et calculé d'après l'arsenic dosé à l'état d'acide arsénieux	$29^{mg},2$
D'où l'argent précipité par l'hydrogène antimonié	$28^{mg},1 = 5^{mg},24$ d'antimoine.

Résumé :

	Mis.	Trouvé.
Arsenic	$3^{mg},33$	$3^{mg},38$
Antimoine	$5^{mg},00$	$5^{mg},24$

IX. La méthode est en outre applicable au dosage de l'arsenic et de l'antimoine mélangés à des matières organiques, ainsi que l'établissent encore les résultats qui sont consignés dans ce Mémoire ; seulement il faut détruire la matière organique par un traitement préalable, comme je l'indiquerai dans un travail spécial.

X. Si cette méthode volumétrique de dosage ne s'applique qu'aux combinaisons stibiées et arséniales qui sont réductibles par l'hydrogène naissant, telles que les acides arsénique, arsénieux, antimonique, ou leurs sels, les arséniates, les émétiques, etc., son emploi peut être encore généralisé aux sulfures, phosphures d'arsenic et d'antimoine, après que ceux-ci ont été convenablement oxydés par l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse.

XI. Ce traitement oxydant préalable sera même toujours rigoureux lorsqu'on recherchera quantitativement, par cette méthode, l'arsenic et l'antimoine dans une substance à composition inconnue, attendu que les acides sulfureux, sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré, etc., réagissent sur la dissolution d'argent à la manière de l'hydrogène arsénié et stibié.

XII. C'est à tort que certains chimistes ont avancé que l'hydrogène pur réduisait aussi le sel d'argent.

SUR UN ÉTAT MINÉRALOGIQUE PARTICULIER DE LA SILICE;

Par M. Eugène MARCHAND.

Le sol géologique du pays de Caux est bien connu : on sait qu'il est constitué par une puissante assise de bancs de craie sur laquelle repose un terrain remanié par les eaux et formé, dans sa plus grande étendue, de silex pyromaques, ordinairement blonds ou gris, emprisonnés dans des graviers, des sables rouges, jaunes ou blancs, et des argiles.

Les silex, étendus souvent en couches épaisses, proviennent bien certainement de la désagrégation par les eaux

des couches supérieures de la formation sur laquelle ils reposent, et qui jaillit encore, presque partout au milieu d'eux, en mamelons ou en cônes irréguliers. Ce qui justifie cette opinion, admise d'ailleurs dans la Science, c'est que ces silex se présentent toujours en blocs entiers ou brisés, avec des parties anguleuses, ou des arêtes restées encore assez vives pour témoigner qu'ils n'ont point été assujettis aux frottements qu'un entraînement mécanique, prolongé pendant quelques jours seulement, n'eût pas manqué de leur imprimer en les arrondissant.

On doit donc admettre qu'ils sont restés déposés sur le sol où on les trouve, à la suite de la désagrégation des bancs de craie entre lesquels il ont été primitivement emprisonnés, et qu'ils ont été recouverts ensuite dans ce gisement nouveau par les matières arénacées dans lesquelles on les retrouve. Ces graviers, ces sables et ces argiles furent apportés de lieux éloignés, par des nappes aqueuses qui continuèrent à les baigner, tandis que se prolongeait la durée de leur submersion, et tandis que la craie qu'ils remplaçaient était entraînée elle-même par l'incessant écoulement de ces eaux.

Lorsque l'on ouvre une tranchée dans les argiles qui recouvrent le sable rouge, on y trouve disséminés des rognons, plus ou moins tendres, d'une matière terreuse blanche qui sert souvent d'enveloppe à des silex pyromaques. Ces rognons sont considérés comme étant formés de craie; ils offrent donc, en apparence, peu d'intérêt. Cela est si vrai, qu'ils n'ont pas encore fixé l'attention des minéralogistes, car on ne trouve nulle part leur description, ni même l'indication de leur existence, quoiqu'ils se rencontrent sur certains points en quantités considérables.

Un honorable membre du conseil général de la Seine-Inférieure, M. de Franqueville, propriétaire à Contremoulins-sur-Fécamp, à qui les questions de Chimie ne sont pas étrangères, s'est préoccupé de connaître leur nature : pour

y arriver, il m'en remit un échantillon que je fus fort étonné de trouver formé de silice pure, pour près des $\frac{90}{100}$ de son poids [1]. Cela me conduisit à faire quelques recherches dont voici les résultats.

Cette matière, lorsqu'elle est en masse tendre, présente quelques points de ressemblance avec la *silice nectique* considérée par Haüy comme « une modification du quartz pyromaque, dont les molécules ont éprouvé dans leur agrégation un relâchement considérable, ce qui modifie tellement l'aspect de la masse, qu'on la prendrait pour une pierre calcaire à grain fin ». Elle en diffère en ce qu'elle ne surnage pas l'eau; en ce que sa poussière, lorsqu'elle provient de fragments tendres, ne raye ni le verre, ni l'acier; et enfin en ce que son gisement n'est point situé dans la craie.

Cependant cette matière provient, comme la silice nectique, d'une transformation subie dans son mode d'agrégation par la pâte des silex pyromaques, ainsi que cela résulte de l'examen des différents échantillons que j'ai l'honneur d'adresser, avec cette Note, à l'Académie.

Je dois ces échantillons à l'obligeance de M. de Franqueville qui, avec un désintéressement que je dois signaler, s'empressa, lorsque je lui en exprimai le désir, de faire ouvrir sous mes yeux la tranchée dans laquelle ils ont été recueillis. De ce que j'ai vu, et des renseignements qui m'ont été donnés par M. de Franqueville, il résulte que cette matière se rencontre en masses isolées, ou en couches épaisses, dans toutes les carrières de sable gras que l'on

---

[1] Voici les résultats de trois analyses :

Eau	0,011	0,003	»
Silice	0,845	0,892	0,889
Carbonate de chaux avec traces de magnésie	0,150	0,104	0,114
Oxyde ferrique et alumine	»	Traces	»
	1,006	0,999	1,003

ouvre à Contremoulins (et probablement dans toutes celles que l'on ouvre ailleurs dans la contrée). Sa présence annonce toujours l'endroit où l'argile rouge cède la place audit sable. Elle est engagée dans le banc de glaise en morceaux plus ou moins volumineux offrant souvent la forme indescriptible, tant elle est variable, mais bien connue, des silex de la craie. Elle s'y présente en blocs quelquefois si friables qu'ils s'écrasent sous les doigts, tandis que dans d'autres échantillons la pâte est dure et difficile à casser. En général, les échantillons les plus consistants ont un noyau de silex pyromaque, et la masse blanche qui enveloppe celui-ci devient de moins en moins serrée, de plus en plus tendre, à mesure que, s'éloignant du centre, elle se rapproche de la périphérie. Enfin, lorsque l'on atteint la glaise compacte, on ne rencontre plus que des cailloux complétement formés, mais ayant encore une enveloppe siliceuse blanche, plus ou moins tendre, de quelques millimètres d'épaisseur. Les rognons tendres sont toujours engagés dans les couches supérieures, quelquefois avec des géodes entières ou brisées, dont la compacité reste comparable à celle des rognons déposés au même niveau.

Cette matière n'étant point encore inscrite dans les catalogues de Minéralogie, je propose de la désigner sous le nom de *Passyïte*, en mémoire du savant académicien M. Antoine Passy, dont nous déplorons la perte récente, et dont le souvenir mérite d'être gardé dans la Science en se fixant en un produit minéralogique de la Seine-Inférieure, à cause du précieux et important ouvrage qu'il a publié sur l'histoire géologique de ce département [1].

J'avais pensé tout d'abord que la Passyïte représentait les silex en voie de formation, et j'avais espéré qu'elle

---

[1] *Description géologique du département de la Seine-Inférieure*, par M. Ant. Passy, Ouvrage imprimé par ordre de l'Académie des Sciences de Rouen, 1 vol. in-4° avec Atlas; Rouen, 1832.

pourrait servir à jeter quelques lumières sur la cause encore ignorée du mode d'agrégation qui caractérise les silex pyromaques; mais j'ai dû changer d'idée, car un examen attentif de cette matière m'a conduit à reconnaître qu'elle provient, comme je l'ai déjà dit, d'une transformation subie par les silex. En cela j'arrive à justifier le nom de *cailloux pourris* sous lequel elle est désignée par les terrassiers cauchois. Voici les faits sur lesquels je m'appuie.

La Passyïte est d'autant plus tendre que les couches d'argile dans lesquelles on la trouve sont plus superficielles. Elle se présente alors en masses si friables que l'argile les pénètre souvent, et qu'il est presque impossible de la recueillir isolément à l'état de pureté; mais, à mesure que l'on descend dans les profondeurs de la glaise, sa consistance s'accroît : elle apparaît en rognons blancs, mous, que le couteau entame facilement; puis en rognons plus résistants, quoique tendres aussi, mais dont la densité s'accroît vers le centre; puis en rognons plus consistants encore que le couteau n'entame plus, et qui offrent de petits noyaux épars de silex très-durs, quelquefois cristallins, ou bien un noyau central plus ou moins volumineux de silex pyromaque.

Des échantillons de toutes ces formes sont joints à cette Note : rien ne prouve que ce sont des silex désagrégés; on peut aussi bien les prendre pour des silex en voie de formation; mais j'ai été assez heureux pour trouver encore d'autres échantillons qui se présentent cette fois avec des caractères tels que le doute n'est plus permis. Ces échantillons (joints aux précédents) sont doubles; formés chacun de deux fragments qui peuvent s'adapter exactement l'un à l'autre par l'une de leurs faces, ils se sont présentés dans l'ordre normal de leur juxtaposition, mais isolés par une couche d'argile emprisonnée entre leurs faces similaires. Malgré cela, et sur l'un de ces échantillons doubles, cela est très-remarquable, la pâte, très-tendre à l'extérieur, se

contracte à l'intérieur et offre encore sur chaque fragment le noyau central de silex pyromaque contenant lui-même un petit nid de cristaux de quartz.

Un semblable phénomène, se présentant d'une manière aussi parfaite sur deux fragments provenant évidemment d'un seul et même échantillon, mais séparés depuis les temps géologiques par une couche d'argile, exclut l'idée d'un mode de cohésion développé symétriquement dans chacun d'eux depuis leur séparation par le cassement, et il ramène à l'idée d'une désagrégation qui s'est opérée dans des conditions encore inconnues, mais sur lesquelles la Science finira par dire le mot vrai.

En résumé, et pour terminer, je constate avec M. de Franqueville que la présence de la Passyïte à Contremoulins annonce *toujours* l'endroit où la glaise rouge cède la place au sable gras : les veines de ce sable en sont pour ainsi dire enveloppées, et son apparition est pour les ouvriers le signe *certain* qu'ils vont rencontrer le sable rouge, car le sable blanc maigre n'en présente pas d'ordinaire.

NOTE RELATIVE A LA MÉTALLURGIE DU BISMUTH;

Par M. A. VALENCIENNES.

On sait que le bismuth du commerce a été extrait pendant longtemps des mines de Saxe, et que la métallurgie de ce métal était très-simple, puisqu'il suffisait de chauffer le minerai dans des cylindres en fonte pour séparer le bismuth natif de sa gangue.

La consommation de ce métal ayant beaucoup augmenté dans ces dernières années, il arriva que la production des mines de Saxe devint insuffisante, et, en 1869, on vit le bismuth atteindre le prix de 55 francs le kilogramme, tandis qu'il coûtait à peine 11 francs, il y a vingt ans. Il parut alors sur le marché un nouveau minerai de bismuth,

originaire de l'Amérique du Sud, assez riche pour être exploité en Europe malgré la dépense du transport.

M. Dorvault, directeur de la Pharmacie centrale de France, fit, en 1869, l'acquisition d'une quantité considérable de minerai de Bolivie et me chargea du traitement métallurgique, dans l'usine de produits chimiques et pharmaceutiques de Saint-Denis.

D'après les renseignements que nous avons eus, ce minerai a été rencontré dans un filon voisin des mines de cuivre et d'argent, situées sur la chaîne des Andes, près de la ville de Sucre, en Bolivie. Les propriétaires de ces mines ont essayé d'extraire le bismuth sur les lieux, mais leurs efforts sont restés infructueux jusqu'à ce jour. Le minerai est transporté à dos de mulet jusqu'au port de Cobija, où il est embarqué pour l'Angleterre. Il est composé de sulfure de bismuth associé aux sulfures de fer et de cuivre; la gangue est formée de quartz; la richesse en bismuth est très-variable. En opérant sur un échantillon moyen provenant de différents lots, j'ai trouvé, pour 100 parties, les titres suivants :

Bismuth..........	22,80	30,05
Fer..............	10,20	16,90
Cuivre...........	9,50	12,15
Soufre...........	19,50	16,90

L'antimoine, le plomb et l'argent y existent en petites quantités.

Lorsque l'on compare la composition de ce minerai avec celle des échantillons décrits dans les Traités de Minéralogie, on remarque une différence notable entre ces divers minéraux. Ceux-ci proviennent des contrées septentrionales de l'Europe, et, tandis qu'ils contiennent une grande quantité de sulfure de plomb associé aux sulfures de cuivre et de bismuth ou bien aux sulfures d'argent et de bismuth, celui de Bolivie, au contraire, ne renferme que

très-peu de plomb et d'argent, mais une proportion plus grande de sulfures de fer et de cuivre. Au point de vue de l'extraction du bismuth destiné aux produits pharmaceutiques, cette composition nous paraît intéressante ; car le métal obtenu ne contient que très-peu de plomb, et nous verrons plus loin que le fer et le cuivre, en présence du soufre, se séparent bien par la voie sèche, tandis qu'il est bien difficile d'éliminer le plomb.

Pour éviter le transport en Europe de ces minerais bruts avec leur gangue, on essaya de les fondre sur place, dans un four à manche. Le combustible faisant défaut dans ces contrées montagneuses, les mineurs indiens emploient une mousse desséchée, dont la racine fort épaisse est très-résineuse. On a obtenu ainsi du bismuth et des mattes formées de sulfures de bismuth, de fer et de cuivre ; mais on fut obligé d'abandonner ce procédé, par suite de la perte considérable de bismuth.

Dans les lots achetés par M. Dorvault, nous avons eu à traiter aussi les mattes provenant de ces opérations ; mais elles ne renfermaient, en moyenne, que 18 à 20 pour 100 de bismuth.

Traitement du minerai naturel.

Le minerai en poudre est grillé pendant vingt-quatre heures au rouge sombre dans un four à réverbère dont la sole est plate. On projette de temps en temps un peu de charbon pulvérisé et l'on agite fréquemment la masse avec des râbles en fer.

Après le grillage on procède à la réduction. Le minerai, oxydé par l'opération précédente, est mêlé avec 3 pour 100 de charbon et un fondant composé de chaux, de sel de soude et de spath-fluor. On introduit ce mélange dans un four à réverbère, dont la sole est creusée en forme de cuvette, afin que le métal réduit et les scories puissent

s'écouler par le trou de coulée pratiqué sur le côté du four de fusion. Au commencement de l'opération, on ferme le registre de manière que la flamme réductrice facilite la réaction du charbon sur l'oxyde de bismuth, et aussi pour éviter la volatilisation de cet oxyde. On brasse fréquemment la masse pendant deux heures; à ce moment, on ouvre le registre, et le feu est activé pour atteindre la température blanche. Au bout de deux heures, le mélange est parfaitement liquide, et l'on procède à la coulée; on amène une poche en fonte garnie de terre sous le trou de coulée et on enlève le tampon. La masse fondue s'écoule, et la poche est enlevée et abandonnée jusqu'à ce que la matière soit complétement refroidie. On trouve dans la poche trois couches distinctes qui sont séparées par ordre de densité: au fond, un culot de bismuth; au-dessus, une matte composée de sulfures de bismuth et de cuivre; enfin une scorie vitreuse, contenant le fer du minerai à l'état de silicate.

Ce bismuth brut renferme 2 pour 100 d'antimoine et de plomb, 2 pour 100 de cuivre, enfin des traces d'argent. Lorsqu'il est destiné à la fabrication du sous-nitrate de bismuth, il suffit de le fondre au rouge avec du nitre pour séparer l'antimoine. Le cuivre, le plomb et l'argent sont éliminés par la voie humide.

Les mattes, retirées au-dessus du culot de bismuth, contenaient, en moyenne, de 5 à 8 pour 100 de bismuth; elles étaient réduites en poudre et soumises à un nouveau grillage; on faisait ensuite repasser le produit du grillage au four de fusion. On n'obtenait le même résultat que dans la première opération; seulement les mattes provenant de cette seconde fusion ne renfermaient plus que 1 ou 2 pour 100 de bismuth. On ne pouvait plus alors séparer par voie sèche le bismuth, parce qu'il formait un alliage avec le cuivre. Pour épuiser ces dernières opérations, il fallait employer la voie humide.

Traitement du minerai fondu.

Ce produit, ainsi que nous l'avons dit plus haut, provient d'une première fusion du minerai et se trouve séparé de la gangue. Il est composé d'un mélange de sulfures de bismuth, de fer et de cuivre. Nous avons suivi deux méthodes pour en extraire le bismuth.

La première, directe, consistait à traiter la matière pulvérisée par le fer, sans grillage préalable. On la mélangeait avec 12 pour 100 de limaille de fer, 30 pour 100 de scories vitreuses et une petite quantité de sel de soude. On introduisait ce mélange dans le four à réverbère, et, après quatre heures de chauffe au blanc, le tout était en pleine fusion. On coulait dans une poche en fonte et, après le refroidissement, on trouvait un culot de bismuth, une matte composée de sulfures de fer et de cuivre, et des scories vitreuses. Le bismuth ainsi obtenu était moins cuivreux que dans le traitement précédent, mais il contenait de l'antimoine. Ce procédé réussissait bien, et il était plus expéditif que le premier; mais il avait un grave inconvénient, c'est que le sulfure de fer fondu attaquait la sole du four assez fortement pour qu'il fût impossible de continuer l'opération.

On dut revenir alors au premier procédé. Après le grillage, on portait le minerai mêlé avec du fondant dans le four de fusion. Le fondant employé était semblable à celui qui servait pour le minerai naturel; seulement on ajoutait un peu de sable siliceux pour remplacer le quartz de la gangue. On obtenait les mêmes résultats que dans le traitement du minerai naturel.

On voit donc, par l'ensemble de ces faits, que la métallurgie du bismuth offre une certaine analogie avec celle du plomb, lorsqu'on emploie le sulfure de bismuth de Bolivie.

Nous avons eu aussi l'occasion d'examiner un minerai français contenant du bismuth, au même moment où nous

allions traiter le minerai d'Amérique. Ce minerai a été trouvé à Saint-Angel, près d'Ussel, dans le département de la Corrèze, et m'a été remis par le Dr Jules Brongniart. Il était formé d'un mélange de wolfram et d'oxyde de bismuth [1].

Après plusieurs essais infructueux pour extraire le bismuth par voie sèche, j'ai eu recours au procédé suivant. Le minerai a été pulvérisé finement et mis en digestion à deux reprises différentes avec l'acide chlorhydrique. Les liqueurs acides ont été décantées et une partie de l'acide a été neutralisée par le sel de soude. On a versé ensuite la solution dans une grande quantité d'eau, et il s'est formé un précipité de sous-chlorure de bismuth. Ce sel, lavé et recueilli en pâte humide, a été mis en contact avec des lames de fer. Le bismuth, réduit par cémentation, a été séché et fondu avec un flux alcalin. Ce métal contenait des traces de plomb et d'argent.

Le minerai, resté insoluble dans l'acide chlorhydrique, a été calciné au rouge sombre avec du nitrate de soude. Le produit de la calcination, épuisé par l'eau bouillante, a donné du tungstate de soude, sel employé aujourd'hui dans la teinture et l'impression sur étoffes.

Le minerai de la Corrèze a donc le double intérêt de fournir un métal précieux pour la Thérapeutique et un sel utile à l'industrie.

---

[1] M. Carnot, en signalant, dans ces derniers temps, l'existence de ce gisement, a donné un procédé analogue au nôtre pour l'extraction du bismuth. Il a déjà extrait une certaine quantité de métal qui a servi à la préparation du sous-nitrate de bismuth à l'usine de Saint-Denis.

SUR LA DÉCOUVERTE D'UN GISEMENT DE BISMUTH EN FRANCE;

PAR M. AD. CARNOT.

Le bismuth est l'un des métaux les plus rares parmi ceux que nous utilisons : ses minerais n'ont été rencontrés que dans un petit nombre de localités à l'étranger ; on n'avait pas jusqu'à présent signalé leur existence sur le sol français. La Saxe a eu pendant longtemps le monopole à peu près exclusif de leur exploitation ; aussi le prix du métal a-t-il été, à diverses époques, soumis à des fluctuations énormes : après avoir valu 11 francs, il s'éleva, eu 1869, jusqu'à 55 francs le kilogramme ; il fut, pendant la guerre de 1870, presque inabordable, même pour les usages médicaux. Le retour de semblables crises est sans doute moins à redouter aujourd'hui, grâce à la mise en exploitation de mines de bismuth dans l'Amérique du Sud (Bolivie) ; mais le danger serait bien plus sûrement écarté, si notre pays lui-même venait à prendre sa part dans la production du métal. C'est avec l'espérance d'un résultat si désirable que je viens annoncer à l'Académie la découverte d'un gisement de bismuth dans le centre de la France.

Il ne me semble pas utile de faire connaître ici les circonstances de cette découverte, ni la part qu'il m'a été donné d'y prendre avec M. Vény, conducteur des Ponts et Chaussées dans la Corrèze. Je me bornerai à dire que des travaux de recherches, entrepris en 1867 sur un affleurement quartzeux, où l'on ne trouvait au début que du wolfram, du mispickel et quelques minéraux arséniatés et phosphatés, aboutirent, au bout de deux ans, à la découverte de minerais de bismuth. M. Valenciennes, directeur de l'usine de la Pharmacie centrale à Saint-Denis, eut le

premier occasion de recevoir quelques échantillons de ces minerais et d'y constater la présence du métal. Depuis ce temps, les recherches ont eu à subir diverses interruptions ; mais elles ont toujours été reprises avec persévérance et non sans quelques succès.

Le gîte est situé près de Meymac (Corrèze), au sud et sur l'une des ramifications de la chaîne granitique qui sépare les bassins de la Vienne et de la Creuse de celui de la Dordogne et de ses affluents. Le sol de la montagne où ont été commencés les travaux est formé d'un granite porphyroïde, à mica noir et à grands cristaux de feldspath, renfermant des nids de tourmaline radiée, granite peu solide et profondément raviné par les eaux. Le filon quartzeux qui renferme les minerais apparaît au travers d'une roche granitoïde à grain fin, à mica blanc, devenant par places verdâtre et onctueuse au toucher.

De nombreuses espèces minérales ont été rencontrées dans les affleurements de ce filon ; quelques-unes d'entre elles diffèrent sensiblement, par leurs caractères extérieurs et par leur composition chimique, des espèces précédemment connues et mériteront, à ce titre, une description spéciale ; sans m'y arrêter en ce moment, j'indiquerai du moins la nature de ces minéraux, dont l'association me paraît intéressante.

Le *wolfram* s'est présenté en masses importantes dans les parties supérieures du filon ; il a peu à peu fait place à du *tungstate de chaux* et à de l'*acide tungstique hydraté,* provenant de la décomposition de celui-ci. Le *bismuth* a été trouvé sous différents états chimiques, notamment sous celui de métal *natif,* de *bismuth sulfuré* et de *bismuth oxydé* ou *hydrocarbonaté.* Ces minerais sont accompagnés de *mispickel* en abondance et aussi de *pyrite martiale* et d'*oxyde de fer hydraté.* J'ai enfin recueilli, avec les espèces précédentes, quelques minéraux

du *plomb :* le *carbonate,* le *sulfate,* le *chlorophosphate* et le *molybdate.*

J'indiquerai maintenant, en peu de mots, le mode de traitement qui a été suivi pour l'extraction du bismuth.

De tous les minéraux du bismuth, l'oxyde ou hydrocarbonate est le seul qui ait été trouvé en quantité un peu considérable, dans les travaux exécutés jusqu'à présent, à peu de distance de la surface du sol. Il résulte, sans aucun doute, de l'altération du sulfure, et c'est cette dernière espèce de minerai que l'on doit s'attendre à rencontrer, en proportion dominante, à une plus grande profondeur; mais il ne pouvait être question tout d'abord que de l'utilisation du minerai oxydé.

L'analyse fait reconnaître dans ce minerai la présence d'une faible quantité d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de fer et de chaux; il est, en outre, mêlé de gangues pierreuses, quartz et silicates divers. Après quelques expériences de laboratoire, j'ai cru devoir renoncer entièrement aux procédés de réduction directe par voie sèche, comme donnant lieu à des pertes beaucoup trop grandes, et je me suis arrêté à la méthode suivante.

On attaque par l'acide chlorhydrique le minerai cassé au marteau et réduit en sable très-grossier. Le résidu inattaqué est soumis à une seconde opération semblable, puis à une troisième, d'où il sort complétement épuisé. Dans la marche régulière du traitement, l'acide est employé d'abord à cette dernière attaque, puis à la seconde, et enfin à la première sur le minerai brut. On favorise son action en remuant la matière avec une spatule de bois et en chauffant très-doucement dans des vases de terre. Il arrive à être presque saturé par les oxydes métalliques qu'il dissout, tandis que, de l'autre côté, après cet épuisement méthodique, le résidu à rejeter ne renferme plus une proportion appréciable de bismuth, ni sous la forme d'oxyde

inattaqué, ni sous celle de solution retenue entre les fragments du sable stérile.

On filtre la liqueur de chlorure, qui est à peine légèrement acide, puis on y introduit des barreaux de fer qui précipitent la totalité du bismuth à l'état de poudre noire et pesante. On le sépare de la solution, chargée de sels de fer, sans laisser à ceux-ci le temps de se peroxyder par l'action de l'air ni de produire un dépôt. On le lave avec de l'eau pure, on le reçoit et on le comprime dans un linge sous forme de boudins, qu'on sèche rapidement dans une étuve, afin d'éviter que le métal humide et très-divisé, tel qu'il est obtenu par précipitation, subisse une oxydation notable.

La poudre sèche est ensuite très-fortement tassée dans un creuset de plombagine, qu'on achève de remplir avec du charbon grossièrement pilé ; on le chauffe progressivement, on couvre le creuset dans un four de calcination pendant trois quarts d'heure, sans dépasser le rouge, pour ne pas produire une volatilisation sensible du métal. Le bismuth fondu est alors coulé dans un moule, où il se prend en lingots, qui peuvent être livrés au commerce.

Le métal, ainsi obtenu, retient une très-faible quantité de plomb, d'arsenic et d'antimoine. On achève de le purifier par les procédés ordinaires, lorsqu'il doit être employé à la préparation du sous-nitrate de bismuth pour la pharmacie.

Ce mode de traitement, qui s'éloigne beaucoup des procédés suivis ailleurs pour l'extraction du bismuth, m'a paru bien approprié à la nature actuelle du minerai et en même temps aux conditions particulières de son exploitation. Il est fort économique, et surtout il ne laisse perdre aucune partie du métal précieux, tandis que les opérations de voie sèche donneraient lieu à des pertes importantes sur un métal si facilement volatil et qui passe si aisément

dans les scories à l'état d'oxyde et de silicate. Il fournit un métal assez pur et permet ainsi d'atténuer les dépenses et les pertes dans la purification qui doit suivre. Il n'a d'ailleurs exigé que des frais minimes d'installation, au voisinage de la mine, et un court apprentissage de la part des personnes qui devaient le mettre en œuvre. Appliqué aux minerais oxydés de Meymac, depuis qu'ils ont été trouvés en quantité suffisante pour que l'on pût songer à leur utilisation, ce traitement a fourni jusqu'à présent environ 250 kilogrammes de bismuth métallique, qui a été, pour la plus grande partie, expédié à la Pharmacie centrale de France et employé à la fabrication du sous-nitrate.

SUR LES PHÉNOMÈNES D'INTERFÉRENCE PRODUITS PAR LES RÉSEAUX PARALLÈLES [1];

Par M. A. CROVA.

Les phénomènes d'interférence, dont l'étude est si délicate et dont la projection demande des soins minutieux, peuvent être obtenus avec la plus grande facilité et avec un très-grand éclat, au moyen de deux réseaux parallèles.

Pour une première étude, l'instrument le plus simple est le système des deux réseaux que l'on trouve dans les collections d'appareils de diffraction, et au moyen desquels on obtient généralement les phénomènes des réseaux croisés. Afin d'éliminer toute la lumière qui ne traverse pas les plages striées des deux lames de verre et qui nuit à la netteté du phénomène, je les recouvre de deux écrans en

(1) Extrait des *Mémoires de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier*.

papier noir, ou mieux en feuille mince de laiton noirci à chaud, à l'acide azotique, dans lesquels je pratique des ouvertures carrées dont la grandeur est légèrement inférieure à celle des parties striées.

Deux réseaux au $\frac{1}{50}$ de millimètre donnent les bandes d'interférence avec un grand éclat. Ce sont ceux que je préfère pour l'observation et la projection des phénomènes.

1° *Méthode d'observation par vision directe.*

La lumière émanant d'une fente étroite vivement éclairée est reçue normalement sur un système de deux réseaux parallèles, dont les plans sont distants de quelques millimètres seulement (¹).

L'œil de l'observateur, placé le plus près possible du second réseau, reçoit les rayons transmis. Si les stries des deux réseaux font entre elles un certain angle, on observe les phénomènes des réseaux croisés. Si, par un mouvement très-lent de rotation de l'un des réseaux, on amène ses stries à être rigoureusement parallèles à celles de l'autre et à la fente, on observe les phénomènes suivants :

1° Les spectres diffractés sont sillonnés de bandes noires d'interférence, à peu près équidistantes pour un même spectre, mais dont l'écartement varie avec l'ordre du spectre considéré.

2° Les bandes d'interférence sont parallèles aux raies des spectres diffractés, s'il existe un parallélisme rigoureux entre la direction commune des stries des deux réseaux et celle de la fente. Dans le cas contraire, les bandes coupent

---

(¹) Sur les phénomènes d'interférence produits par les réseaux parallèles. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXII, p. 855.)

obliquement les spectres, en restant parallèles à la direction des stries. Des franges irisées, parallèles à cette même direction, apparaissent dans l'image de la fente, qu'elles coupent obliquement. Tout phénomène d'interférence disparaît dès que les stries des deux réseaux ne sont plus parallèles.

3° Le nombre des bandes contenues dans un même spectre augmente avec la distance des réseaux.

4° Les bandes se déplacent rapidement et se resserrent si l'on incline légèrement le système des deux réseaux autour d'un axe parallèle à la fente; elles disparaissent lorsque l'inclinaison est trop grande.

5° Si la largeur de la fente devient un peu considérable, des franges irisées apparaissent dans le champ lumineux de l'ouverture parallèlement à la direction commune de ses bords et des stries des réseaux. Leur distance diminue aussi quand celle des réseaux augmente; elles se déplacent aussi quand on incline les réseaux. Ce sont ces franges qui apparaissent dans l'image de la fente, quand elle fait un angle avec la direction des stries.

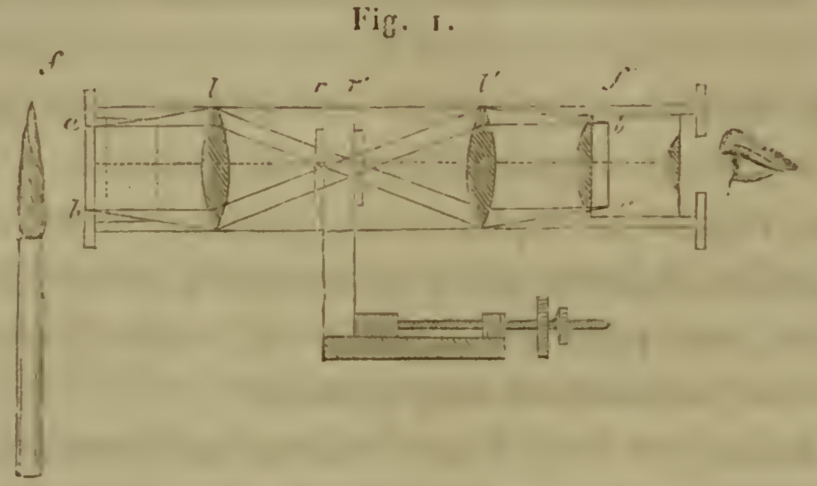
2° *Mode d'observation au moyen d'un oculaire convergent.*

Cette méthode donne beaucoup plus de lumière que la précédente, et permet de mesurer la distance des bandes d'interférence.

A l'extrémité d'un tube en laiton noirci intérieurement (*fig.* 1) se trouve disposée une fente f de largeur variable à volonté au moyen d'une vis. Une lentille convergente l est fixée à une distance de la fente égale à sa distance focale principale; une seconde lentille convergente l', de même foyer que la précédente, se trouve placée à une distance convenable de la première et rend de nouveau convergents

les rayons émanant de la fente et que la première lentille avait parallélisés. Une image très-nette et renversée de la fente se produit donc en arrière de la seconde lentille en f' : c'est cette image que l'on observe à l'aide d'un oculaire négatif ordinaire.

Fig. 1.



L'ensemble constitue, comme on le voit, un système en tout analogue à l'oculaire terrestre d'une lunette. La fente est portée sur un tube mobile qui permet de la placer à la distance voulue de l'appareil optique. Le diaphragme qui, dans l'oculaire terrestre, sépare les deux verres redresseurs, est remplacé ici par le système des deux réseaux r, r', dont toute la surface non striée est recouverte par une lame de laiton noirci, fixée sur la surface non gravée. Les deux plages striées sont ainsi en regard l'une de l'autre, et peuvent être amenées au contact. Une large fente pratiquée dans le tube en laiton permet d'introduire entre les deux lentilles le système des deux réseaux faisant fonction de diaphragme.

L'un des réseaux est monté sur une lame en laiton fixée sur une monture convenable; l'autre réseau est monté sur une seconde lame, mobile parallèlement à la première au moyen d'une vis micrométrique qui mesure leur distance. Il peut être utile, dans certains cas, de disposer en f une fente dont la largeur, variable à volonté au moyen d'une vis micrométrique, facilite la mesure de la distance des franges de l'ouverture.

La fente est éclairée soit par la lumière des nuées réfléchie par un miroir, soit par la flamme d'une bougie ou d'un bec de gaz, soit enfin, si l'on veut faire usage d'une lumière simple, par la flamme de l'alcool salé. Je me sers également, dans ce but, d'un bec de Bunsen; à la partie inférieure de la flamme, je place un fort anneau de fil de platine, entouré de fils très-fins formant une sorte de mèche circulaire que je trempe dans du chlorure de sodium en fusion : j'obtiens ainsi une lumière jaune très-éclatante et qui dure très-longtemps.

Un micromètre divisé sur verre, ou un système de deux fils micrométriques mobiles placés dans l'oculaire, permet de mesurer la distance et la déviation des bandes d'interférence.

3° *Mode d'observation par projection.*

La lumière solaire, réfléchie par le miroir d'un héliostat, est reçue sur une fente de largeur variable à volonté. Au moyen d'une lentille à court foyer, on projette sur un écran l'image très-amplifiée de la fente. Le système des deux réseaux se place au foyer principal de la lentille, de manière que le lieu de croisement des rayons tombe dans l'intervalle des deux réseaux, autant que possible à égale distance de l'un et de l'autre. Il est essentiel, pour conserver à la projection tout son éclat, que la lumière n'intéresse que les plages striées des réseaux.

De part et d'autre de l'image affaiblie de la fente, se projettent les divers spectres avec leurs bandes; on peut donner facilement 1 mètre de hauteur et plusieurs mètres de largeur à l'ensemble de la projection, tout en lui conservant un assez grand éclat. On dilate les franges en rapprochant les réseaux à l'aide d'une vis micrométrique : en inclinant légèrement les réseaux, on les fait courir rapidement le long des spectres; en inclinant la fente, on pro-

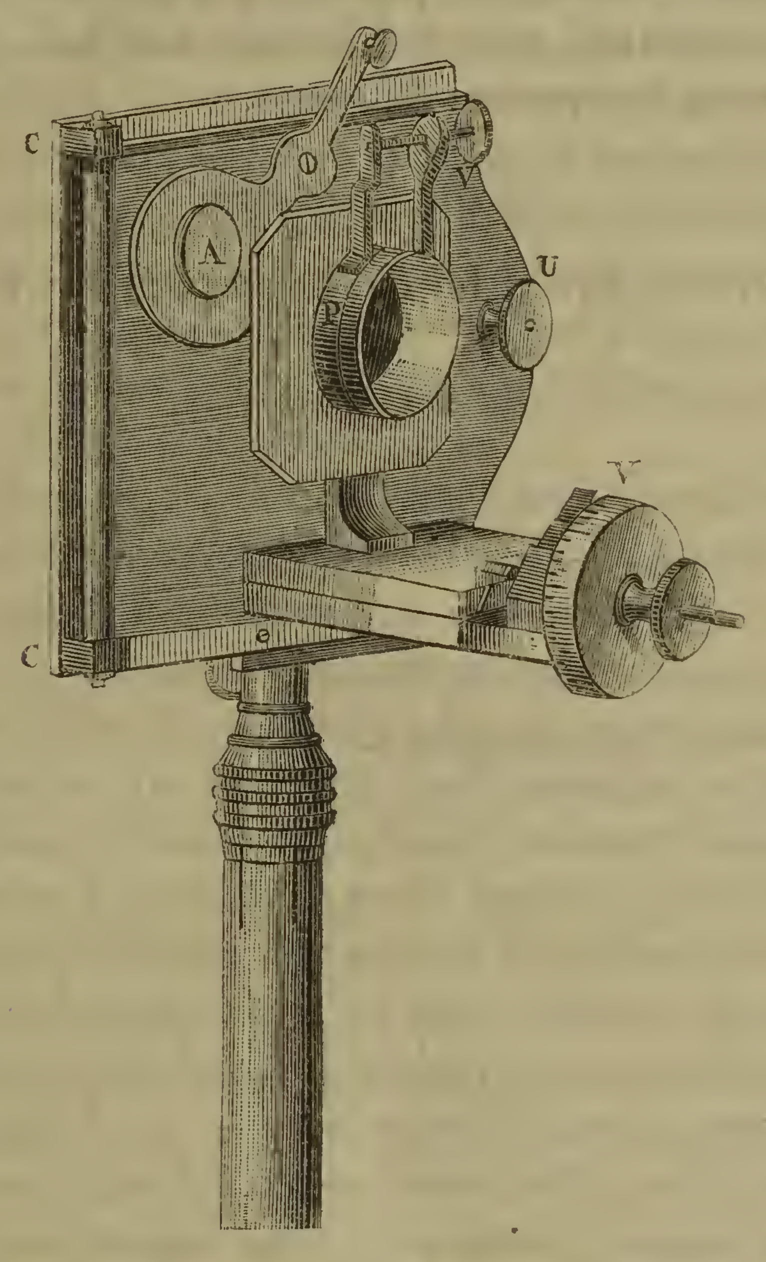
jette les bandes obliques, tandis que les franges colorées de la fente lui donnent l'apparence d'une torsade lumineuse. On voit souvent, quand l'inclinaison est convenable et les bandes suffisamment serrées, les spectres se recouvrir d'un réseau noir à mailles en forme de losanges avec un renflement noir aux intersections. Enfin, si, la fente étant redressée, on l'élargit graduellement, on voit apparaître les franges colorées sur l'image de l'ouverture, et les bandes des spectres se modifient. Une ouverture circulaire de 2 à 3 centimètres de diamètre, substituée à la fente, donne au centre de la projection l'image amplifiée de l'ouverture, de part et d'autre, des disques empiétant les uns sur les autres et correspondant aux spectres de divers ordres; les bandes noires ont disparu, et l'ensemble de la projection est sillonné d'un nombre considérable de franges irisées. L'interposition d'un verre rouge augmente leur netteté.

On peut aussi augmenter l'écartement des bandes ou des franges colorées en introduisant entre les réseaux une lame épaisse de verre. Je reviendrai sur cette expérience en traitant de l'application de ces phénomènes à la mesure des indices.

M. Duboscq a construit, sur mes indications, un appareil qui permet de répéter très-facilement ces expériences de projection. La *fig.* 2 représente la disposition de ses pièces essentielles : P est l'une des deux bonnettes qui portent les réseaux; elles sont recouvertes intérieurement de leurs écrans noircis, et leurs surfaces gravées sont en regard. Le parallélisme des stries s'obtient en faisant mouvoir à la main les deux bonnettes jusqu'à ce que les deux systèmes des spectres donnés par les deux réseaux soient superposés. On achève d'assurer le parallélisme rigoureux des stries au moyen d'une vis latérale V, qui permet de faire varier l'inclinaison de l'un des réseaux jusqu'à ce que l'on ait donné aux bandes des spectres le maximum de netteté.

La vis micrométrique V permet de mesurer à $\frac{1}{100}$ de millimètre près la distance des deux réseaux; enfin le verre mobile A permet de démontrer la dilatation des franges, produite par l'interposition d'une lame épaisse.

Fig. 2.



Afin d'assurer la perpendicularité de l'axe du faisceau incident sur les plans des réseaux, tout le système est monté sur une plaque de laiton noirci mobile autour des charnières CC, et dont on peut faire varier l'inclinaison au moyen de la vis U. L'image de la fente, réfléchie par la face antérieure du premier réseau et accompagnée du sys-

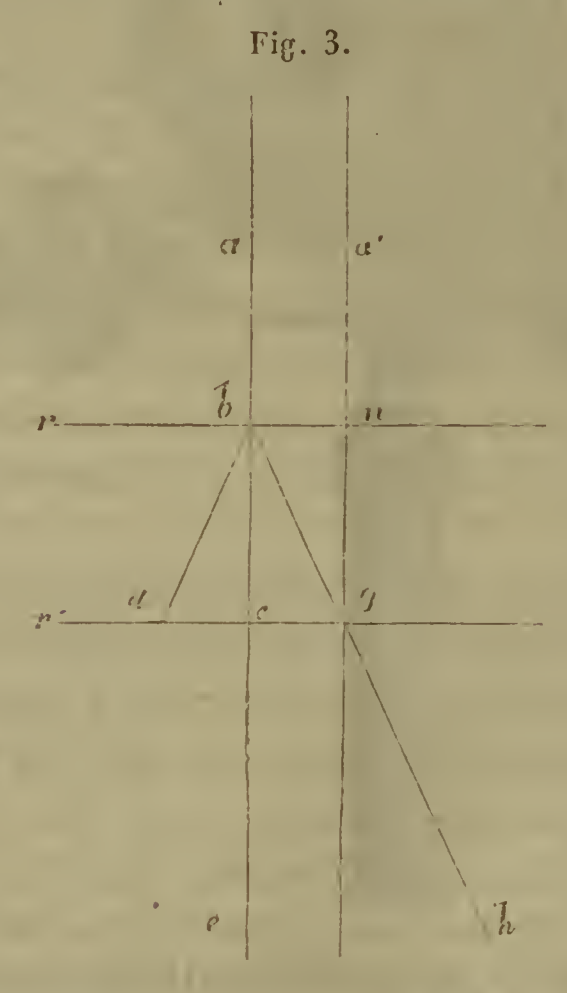
tème des spectres diffractés sillonnés de bandes, vient se projeter sur le disque qui porte la fente variable. Par un mouvement convenable de la vis U, on établira la coïncidence rigoureuse de la fente avec son image réfléchie sur le premier réseau.

L'emploi d'un objectif photographique quart de plaque à verres combinés permet d'obtenir une belle projection de la fente et des spectres diffractés.

PARTIE THÉORIQUE.

Soient r, r' (*fig.* 3) les deux réseaux dont la direction

Fig. 3.



commune des stries est perpendiculaire au plan de la figure; soit ab la normale à la surface de l'onde plane incidente, ou, en d'autres termes, le rayon lumineux incident normalement à la surface striée. Si la lumière incidente est simple, elle se partagera en un rayon transmis et en

rayons diffractés à droite et à gauche, suivant des directions angulaires données par la formule connue

$$\sin\delta = n\mathrm{N}\lambda$$

dans laquelle N représente le nombre de traits contenus dans 1 millimètre, λ la longueur d'onde de la lumière considérée, et n le numéro d'ordre du spectre diffracté auquel appartient le rayon diffracté sous un angle δ.

Chacun de ces rayons tombant sur le second réseau subira une division analogue à la précédente, et donnera naissance : 1° à un rayon transmis sans déviation; 2° à un système de rayons diffractés de part et d'autre du rayon transmis et correspondant aux spectres diffractés, et dont il sera facile de calculer les déviations.

Soit bg l'un des rayons diffractés par le premier réseau. En tombant sur le second, il donne naissance à un rayon gh transmis sans déviation, si l'on néglige le léger déplacement latéral produit par sa réfraction à travers une lame à faces parallèles. Par le point g, menons gn normal à r et à r'; le rayon $a'n$ parallèle à ab donnera un rayon ng transmis sans déviation à travers le premier réseau, qui se diffractera en g et donnera, entre autres rayons diffractés, un rayon dévié exactement suivant gh, puisque le nombre de stries est le même dans les deux réseaux. Nous aurons donc, suivant gh, deux rayons qui ont une différence de marche égale à $bg - ng$. Comme ils sont superposés, ils interféreront et se détruiront toutes les fois que leur différence de marche sera égale à un nombre impair de demi-ondulations. Soient ρ leur différence de marche et d la distance des deux réseaux; nous aurons

$$\rho = bg - ng = \frac{d}{\cos\delta} - d = d\left(\frac{1}{\cos\delta} - 1\right),$$

$$\sin\delta = n\mathrm{N}\lambda, \quad \cos\delta = \sqrt{1 - n^2\mathrm{N}^2\lambda^2} = a, \quad \rho = d\,\frac{1-a}{a}.$$

Il est facile de voir qu'il existera un grand nombre de faisceaux interférents, et que le phénomène général sera assez complexe. Considérons pour le moment les faisceaux dont je viens de parler; il est évident que nous aurons une bande noire toutes les fois que l'on aura

$$\rho = (2k - 1)\frac{\lambda}{2}.$$

Remarquons, d'autre part, que, l'intensité des rayons diffractés diminuant rapidement à mesure que l'angle de diffraction augmente, les spectres d'ordre supérieur ne présenteront que des phénomènes peu abordables à l'observation. La superposition des spectres successifs, et celle des divers systèmes de bandes d'interférence provenant des faisceaux diffractés à droite et à gauche seront autant d'obstacles à de bonnes observations. Pour ces raisons, nous négligerons l'étude des spectres d'ordre supérieur au premier, et nous nous bornerons à l'étude des bandes du premier spectre diffracté et des franges de l'ouverture.

Ces dernières ne s'obtiennent pas avec une netteté suffisante avec tous les genres de réseaux; mais, avec des réseaux au $\frac{1}{50}$, elles sont d'une netteté telle que l'étude en devient très-facile. La théorie rend facilement compte de leur production et des particularités qu'elles présentent.

Considérons, en effet (*fig.* 4), le rayon diffracté bg du premier spectre dont nous avons déjà parlé. A son incidence sur le second réseau r', il va donner un rayon gh transmis sans déviation sous un angle δ, et deux séries de diffractés à sa droite et à sa gauche.

Négligeons les diffractés vers la droite du rayon, car ils n'intéresseront que les spectres supérieurs au premier, et occupons-nous du premier diffracté vers la gauche, c'est-à-dire vers la direction de l'image de l'ouverture. Lorsqu'un

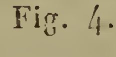
rayon tombe sur un réseau sous une incidence i, la direction des rayons diffractés est donnée par la formule connue

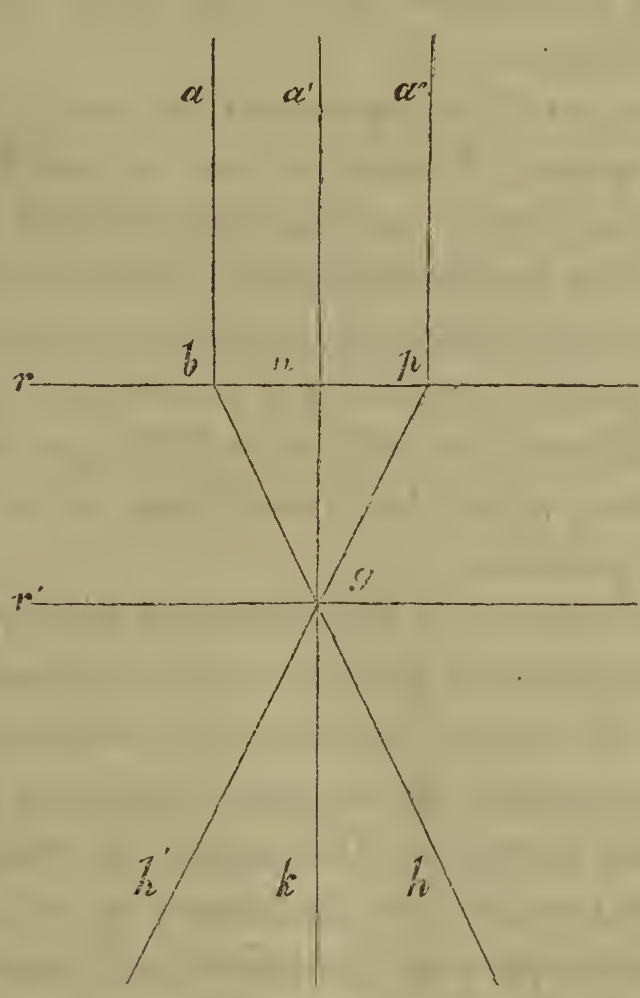
$$\sin i + \sin(\delta - i) = nN\lambda,$$

et, si l'angle i est assez petit pour se confondre avec son sinus,

$$\delta = nN\lambda.$$

Or, pour le premier spectre diffracté d'un réseau au $\frac{1}{50}$, l'angle de diffraction est très-faible, et par conséquent les deux diffractés à droite et à gauche de gh seront déviés d'un angle précisément égal à δ, puisque l'angle d'incidence est égal à δ.


Fig. 4.



Donc le diffracté de droite suivra la direction gk et devra interférer avec le rayon deux fois transmis normale-

ment à travers les réseaux r et r'. Leur différence de marche sera aussi $\rho = bg - ng$; par conséquent, les lois qui régissent le nombre et la disposition des franges de l'ouverture seront tout à fait identiques à celles des bandes des spectres diffractés.

Remarquons cependant que suivant gk nous avons trois rayons interférents : le rayon doublement transmis $a'ngk$, le rayon doublement diffracté à gauche et à droite $abgk$, enfin le rayon doublement diffracté à droite et à gauche $a''pgk$. Ces deux derniers ont évidemment parcouru des chemins égaux, si gk est normal aux deux réseaux; ils interféreront donc ensemble avec $a'ngk$, et la quantité de lumière envoyée en k dépendra à la fois de la différence de marche $bg - ng$ et de l'intensité des rayons interférents.

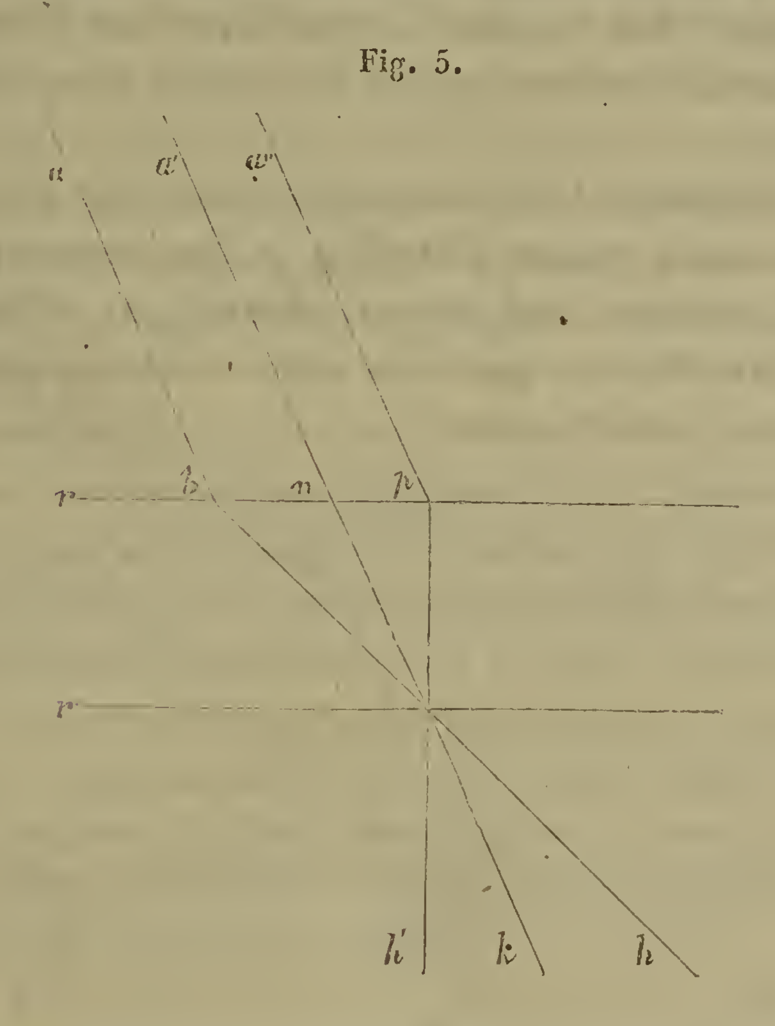
Les réseaux au $\frac{1}{50}$ n'imprimant qu'une faible déviation au premier spectre, l'intensité des rayons diffractés sera assez forte pour donner aux bandes obscures un contraste puissant avec les bandes brillantes. Pour les réseaux au $\frac{1}{100}$ au contraire, la déviation du premier spectre étant double de celle du premier spectre des réseaux au $\frac{1}{50}$, l'intensité des rayons diffractés est tellement faible que les franges de l'ouverture sont très-pâles, très-irisées, et se prêtent mal aux mesures précises.

Dans les réseaux au $\frac{1}{50}$, l'interférence des rayons deux fois transmis normalement avec les rayons diffractés à gauche et à droite du second spectre doit évidemment donner naissance au système de franges observées dans l'image de l'ouverture lorsqu'on fait usage de réseaux au $\frac{1}{100}$; mais la faible intensité de ces franges ne nuit en rien à la netteté de celles qui sont produites par l'interférence des rayons deux fois transmis normalement avec les diffractés à droite et à gauche d'une part, et à gauche et à droite de l'autre, provenant des deux spectres de premier ordre.

L'expérience vérifie toutes ces conclusions ; elle montre aussi ce que le simple raisonnement permet de prévoir : c'est que, tandis que les bandes des spectres sont très-noires et nettes, les franges de l'ouverture sont colorées si l'on fait usage de lumière blanche, mais conservent une très-grande netteté avec la flamme de l'alcool salé.

Si l'ouverture a un diamètre apparent un peu considérable, les rayons incidents des divers points de l'ouverture sous des angles différents (*fig.* 5) interféreront aussi avec

Fig. 5.

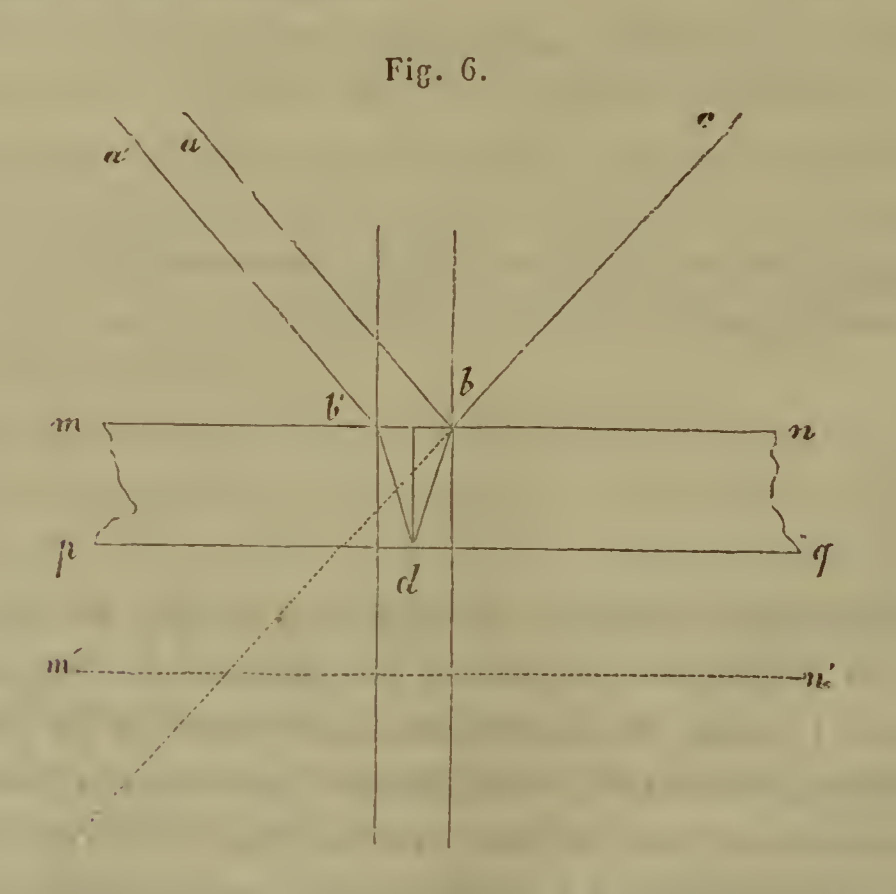


les diffractés de droite et de gauche à travers les deux réseaux et donneront naissance au système de franges qui sillonne l'image de l'ouverture. Le calcul de la distance des franges présente ici une difficulté provenant, d'une part, du concours de trois rayons interférents, d'autre part, de ce que, si l'incidence est oblique, les rayons diffractés de droite et de gauche qui se superposent au rayon transmis

n'ont plus des différences de marche égales entre elles, comme le montre la *fig.* 5. Je me propose de revenir sur cette question; mais il est facile de voir dès à présent que les variations de distance des deux réseaux influeront sur l'écartement des franges de l'ouverture suivant la même loi qui régit l'écartement des bandes des spectres diffractés. Cette différence de marche est en effet proportionnelle à la distance des réseaux, comme cela a lieu pour les bandes des spectres : les lois seront donc les mêmes; elles ne différeront que par une constante numérique que l'expérience donnera immédiatement et que la théorie nous permettra de calculer.

Avant d'exposer la démonstration des lois des phénomènes que nous venons d'étudier, je ferai remarquer que l'on peut, avec un seul réseau, obtenir par réflexion les bandes d'interférence que nous avons obtenues par transmission avec deux réseaux.

Fig. 6.



Soit, en effet (*fig.* 6), un rayon *ab* incident oblique-

ment sur la surface striée du réseau r : il se réfléchit suivant bc en donnant sur un écran placé en c l'image de l'ouverture et les spectres diffractés; mais une partie de la lumière émanant d'un rayon voisin $a'b'$ est transmise à travers la face striée, tombe en d sur la face postérieure de la lame, y subit une réflexion qui la renvoie suivant bd; sa diffraction en b donne naissance à un rayon qui interfère avec le rayon bc, auquel il est superposé. L'interférence se produit donc comme si elle avait lieu par transmission à travers deux réseaux situés à une distance sensiblement égale au double de l'épaisseur de la lame; elle est due aux deux réseaux parallèles, l'un mn réel, l'autre $m'n'$ symétrique de mn par rapport à pq. Aussi elle se produit constamment lorsque le faisceau incident tombe sur la surface striée, et disparaît si l'incidence a lieu sur la surface non striée pq.

Le système de bandes ainsi obtenu est à peu près constant pour des incidences voisines de l'incidence normale; car il dépend de l'épaisseur de la lame, et varie peu avec l'angle d'icidence. On obtient constamment ce système dans les expériences de projection; il traverse la lentille projetante et vient faire son image sur la fente; dans ce cas cependant, le phénomène n'est plus aussi simple, car il est dû à la présence de deux réseaux. Nous l'avons déjà utilisé pour obtenir exactement l'incidence normale du faisceau sur le système des deux réseaux.

DÉMONSTRATION DES LOIS NUMÉRIQUES DES PHÉNOMÈNES D'INTERFÉRENCE PAR LES RÉSEAUX [1].

Reportons-nous à la disposition précédemment indiquée

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 932.

à la *fig.* 3, p. 414. Si nous faisons usage de la lumière blanche, nous aurons suivant gh un spectre diffracté sillonné de bandes noires. Or, si à la première bande noire, observée dans le violet extrême λ, correspond une différence de marche $\rho = (2k - 1)\frac{\lambda}{2}$, pour chaque bande suivante, observée dans les lumières dont la longueur d'onde augmente d'une manière continue, la différence de marche croîtra d'une longueur d'onde de la lumière correspondante; et, si dans le spectre entier on observe m bandes, la dernière, située dans le rouge extrême λ', correspondra à une différence de marche égale à $2k - 1 + 2m$ demi-ondulations. En appelant ρ' ce retard, on aura

$$\rho' = (2k' - 1)\frac{\lambda'}{2} = (2k - 1 + 2m)\frac{\lambda'}{2},$$

d'où

$$m = k' - k.$$

Or nous avons, pour le violet extrême,

$$\rho = d\,\frac{1 - a}{a} = (2k - 1)\frac{\lambda}{2}, \qquad k = \frac{1}{2} + \frac{d}{\lambda}\,\frac{1 - a}{a}:$$

dans le rouge extrême, le retard sera

$$\rho' = d\,\frac{1 - a'}{a'} = (2k' - 1)\frac{\lambda'}{2} \qquad k' = \frac{1}{2} + \frac{d}{\lambda'}\,\frac{1 - a'}{a'}.$$

Retranchant k' de k, il vient

$$k' - k = m = d\left(\frac{1 - a'}{a'\lambda'} - \frac{1 - a}{a'\lambda'}\right);$$

donc : 1° dans un même spectre, le nombre des bandes est proportionnel à la distance des réseaux.

Il est facile de voir, en effet, que a et λ d'une part, a' et λ' de l'autre, sont pour un même spectre des caractéristiques

constantes de ses deux extrémités, si l'on adopte, pour le rouge et le violet extrêmes, les valeurs $\lambda = 0,000360$, $\lambda' = 0,000750$; si l'on se sert d'un réseau au $\frac{1}{100}$ et que l'on considère le premier spectre diffracté, on aura

$$n = 1, \quad N = 100,$$

et la formule devient

$$m = 1,9889.$$

Ainsi, la distance des deux réseaux étant de 1 millimètre, le nombre de bandes contenues dans le premier spectre serait très-peu inférieur à 2; pour 1 centimètre de distance, ce nombre serait 19,889.

Proposons-nous de calculer le nombre de bandes contenues dans un spectre déterminé en fonction de son numéro d'ordre.

Nous avons obtenu l'équation

$$m = d\left(\frac{1-a}{a\lambda} - \frac{1-a'}{a'\lambda'}\right).$$

Mettons-la sous la forme

$$m = d\left[\frac{1}{\lambda}\left(\frac{1}{a} - 1\right) - \frac{1}{\lambda'}\left(\frac{1}{a'} - 1\right)\right];$$

or

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{\sqrt{1 - n^2N^2\lambda^2}} = (1 - n^2N^2\lambda^2)^{-\frac{1}{2}}.$$

Développant cette expression en série, nous avons

$$(1 - n^2N^2\lambda^2)^{-\frac{1}{2}} = 1 + \tfrac{1}{2}n^2N^2\lambda^2 + \tfrac{3}{8}n^4N^4\lambda^4 + \ldots,$$

série rapidement convergente, puisque $nN\lambda$ est très-petit.

En appliquant à ces termes les nombres précédemment adoptés pour les deux extrémités du spectre et un réseau

au $\frac{1}{100}$, nous verrions que l'on peut, sans erreur sensible, négliger les termes en $n^4 N^4 \lambda^4$.

La valeur de $\frac{1}{a}$ devient alors

$$\frac{1}{a} = 1 + \frac{n^2 N^2 \lambda^2}{2}, \quad \frac{1}{a} - 1 = \frac{n^2 N^2 \lambda^2}{2},$$

et par suite

$$m = d\left(\frac{1}{\lambda}\frac{n^2 N^2 \lambda^2}{2} - \frac{1}{\lambda'}\frac{n^2 N^2 \lambda'^2}{2}\right) = \frac{d}{2} n^2 N^2 (\lambda - \lambda').$$

Donc : 2° le nombre de bandes contenues dans le spectre d'ordre n est proportionnel au carré de son numéro d'ordre.

3° Il est aussi proportionnel au carré du nombre de stries contenues dans l'unité de longueur du réseau.

Il y aura donc autant de bandes dans le second spectre d'un réseau au $\frac{1}{50}$ que dans le premier spectre d'un réseau au $\frac{1}{100}$. En appliquant au réseau au $\frac{1}{100}$ les données précédemment adoptées, on a

$$m = 1{,}95\, dn^2.$$

Or la formule exacte nous a donné, pour $d = 1$ et $n = 1$,

$$m = 1{,}9889;$$

donc la formule approchée comporte une erreur sensiblement égale au $\frac{1}{100}$ de la largeur de l'intervalle de deux bandes.

Si les déviations sont assez faibles pour que les arcs se confondent avec leurs sinus, les formules deviendront

$$\delta = nN\lambda, \quad \delta' = nN\lambda',$$

d'où

$$\delta - \delta' = nN(\lambda - \lambda').$$

Or, $\delta - \delta'$ représentant l'étendue angulaire du spectre

considéré, nous voyons que, dans ce cas, le nombre de bandes est proportionnel à l'étendue angulaire du spectre, puisque nous avons

$$m = \frac{d}{2} n^2 N^2 (\lambda - \lambda'),$$

et que $\delta - \delta'$ est proportionnel à $\lambda - \lambda'$.

Donc, dans les spectres faiblement déviés, les bandes sont sensiblement équidistantes.

Dans le cas général, au contraire, puisque $\delta' > \delta$, nous aurons

$$\delta' - \delta > \sin\delta' - \sin\delta.$$

Or, comme nous avons

$$\sin\delta = nN\lambda, \quad \sin\delta' = nN\lambda',$$

il vient

$$\sin\delta' - \sin\delta = nN(\lambda' - \lambda) < \delta' - \delta,$$

et l'écartement des bandes augmenterait avec la déviation, c'est-à-dire que les bandes seraient plus rapprochées dans le violet que dans le rouge.

MESURE DES LONGUEURS D'ONDES.

Les phénomènes que nous venons d'étudier permettent de mesurer facilement les longueurs d'ondes des rayons lumineux.

Nous avons, en effet, obtenu au commencement de cette étude l'équation

$$d\left(\frac{1}{\cos\delta} - 1\right) = (2k - 1)\frac{\lambda}{2},$$

condition nécessaire pour qu'il y ait production d'une bande noire à la place de la lumière λ.

Faisons varier d'une manière continue la distance d des deux réseaux : nous déplacerons la bande noire observée, et, pour une certaine valeur du déplacement, une nouvelle bande noire aura pris la place de la précédente. Il faudra pour cela que la différence des chemins parcourus par les deux rayons interférents ait varié de λ.

Nous aurons donc, en appelant d' la nouvelle valeur de la distance des réseaux,

$$d'\left(\frac{1}{\cos\delta}-1\right)=(2k+1)\frac{\lambda}{2};$$

retranchant ces deux équations terme à terme, il vient

$$(d'-d)\left(\frac{1}{\cos\delta}-1\right)=\lambda,$$

d'où

$$\lambda=(d'-d)(\text{séc}\,\delta-1).$$

L'excursion du réseau mobile se mesure à l'aide d'une vis micrométrique, δ se mesure au moyen d'un cercle divisé.

Cette méthode est susceptible d'une bien plus grande précision si, au lieu de substituer une bande noire à celle qui la précède ou la suit, on fait marcher le micromètre de manière à faire passer un nombre assez grand de bandes sous le fil du réticule : on obtiendra ainsi la valeur de $d'-d$ avec une approximation aussi grande que l'on voudra.

Il peut être utile dans certains cas, dans les recherches de spectroscopie en particulier, de mesurer rapidement la longueur d'onde d'une lumière déterminée, sans que l'on cherche à obtenir des résultats d'une précision très-rigoureuse.

On y arrive facilement en développant en série $\frac{1}{\cos\delta}$,

comme nous l'avons déjà fait, et en négligeant le terme en λ^4 et les suivants.

On a ainsi

$$\frac{1}{\cos\delta} - 1 = \frac{n^2 N^2 \lambda^2}{2}, \quad \lambda = (d' - d)\frac{n^2 N^2 \lambda^2}{2},$$

d'où

$$\lambda = \frac{2}{n^2 N^2 (d' - d)}.$$

Afin de donner une idée de l'application de cette méthode, calculons les valeurs de $d' - d$ pour le premier spectre d'un réseau au $\frac{1}{100}$, et pour les deux extrémités du spectre pour lesquelles $\lambda = 0{,}000750$ et $\lambda' = 0{,}000360$. Nous trouvons ainsi que, dans le rouge extrême, la substitution d'une bande noire à celle qui la précède ou la suit exige une variation de distance des deux réseaux égale à $0^{mm},266$, et dans le violet extrême de $0^{mm},555$.

Or, en considérant le rouge extrême seulement, nous voyons que, pour faire passer dix bandes sous le fil de l'oculaire, il faudra écarter les réseaux de $2^{mm},66$, distance qui peut être mesurée avec une erreur moindre que $\frac{1}{100}$ de millimètre; la valeur de l'écartement des réseaux correspondant au passage d'une seule bande comportera donc une erreur moindre que $\frac{1}{1000}$ de millimètre. Admettons même que cette erreur soit commise : en calculant les valeurs de λ au moyen de deux valeurs $d' - d = 0^{mm},266$ et $d' - d = 0^{mm},267$, on trouve

$$\lambda_1 = 0^{mm},000751 \quad \text{et} \quad \lambda_2 = 0^{mm},000749.$$

La différence de ces deux nombres représente donc une erreur supérieure à celle que l'on peut commettre par l'emploi de la méthode que je propose.

Les méthodes basées sur l'observation des spectres à

bandes pour la mesure des longueurs d'onde nécessitent des dispositions en général assez délicates, tandis que celle que je propose n'exige qu'une observation très-simple, et a de plus l'avantage de donner le spectre normal [1].

MESURE DES INDICES DE RÉFRACTION AU MOYEN DES RÉSEAUX.

1° *Mesure des indices des liquides.* — Construisons une cuve à faces parallèles formée par deux réseaux distants de quelques millimètres, et dont les deux systèmes de stries soient rigoureusement parallèles. Fixons cette cuve sur un écran noirci qui ne laisse à découvert que les plages striées et introduisons ce système à la place des deux réseaux dans l'appareil représenté par la *fig.* 1.

L'expérience nous apprend qu'il est plus facile et plus précis d'observer les franges de l'ouverture, surtout lorsque celle-ci est éclairée par la flamme monochromatique du sodium; mais la théorie des franges de l'ouverture étant la même que celle des bandes des spectres, le même calcul s'applique aux deux cas.

La cuve étant vide, on compte le nombre des bandes contenues dans le premier spectre, ou mieux le nombre de bandes contenues dans l'image de l'ouverture que l'on a convenablement élargie. Soit m ce nombre.

Remplissons la cuve du liquide dont nous voulons mésurer l'indice : les bandes s'écartent immédiatement. Soit m' leur nombre.

---

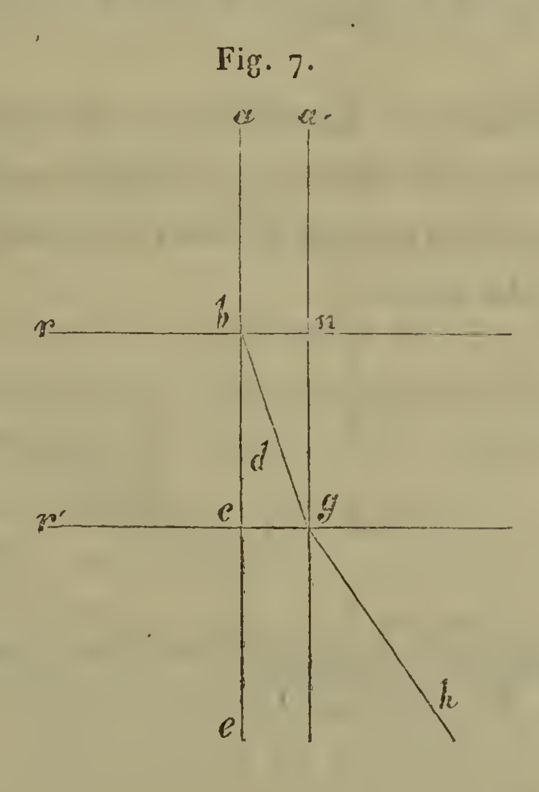
[1] *Voir* FIZEAU et FOUCAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVI, p. 138. — BERNARD, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 20 juin 1864. — POWEL-STOKES, *Phil. trans.*, p. 213 et 227; 1848. — TALBOT, *Phil. Magaz.*, vol. X. — AIRY; *Phil. trans.*, 1840. — CLERK-MAXWELL, *Phil. trans.*, vol. CL, partie I, p. 67. — BREWSTER, *Phil. Mag.* (4), XXXI (1866).

Je vais démontrer que l'indice de réfraction du liquide est égal à $\frac{m}{m'}$.

En effet, la longueur d'onde λ de la lumière dont nous faisons usage est $\frac{\lambda}{u}$ dans le liquide, en appelant u son indice.

Le rayon incident en b (*fig.* 7) se diffracte en pénétrant

Fig. 7.



dans le liquide, et l'angle de déviation α est donné par la formule

$$\sin\alpha = nN\frac{\lambda}{u}.$$

Pour que les deux rayons, *abgh* diffracté en b dans le liquide et réfracté en passant dans l'air, et *a'ngh* diffracté dans l'air en g, puissent interférer, il faut qu'ils soient exactement superposés.

Or le premier rayon se réfracte dans l'air en g, et sa déviation sera donnée par la formule

$$\sin\delta' = u\sin\alpha = unN\frac{\lambda}{u} = nN\lambda.$$

Le second rayon se diffracte dans l'air en g, et sa déviation sera

$$\sin\delta = n\mathrm{N}\lambda.$$

Donc $\sin\delta' = \sin\delta$, et les deux rayons restent superposés.

Ils se détruiront par interférence toutes les fois que l'on aura

$$bg - ng = \frac{d}{\cos\alpha} - d = (2k-1)\frac{\lambda}{2u}.$$

Soit d' la distance à laquelle on devrait placer les réseaux dans l'air pour obtenir le même système de bandes que lorsque leur distance est d, leur intervalle étant rempli par le liquide. On aura

$$\left.\begin{aligned} d'\left(\frac{1}{\cos\delta} - 1\right) &= (2k-1)\frac{\lambda}{2}, \\ d\left(\frac{1}{\cos\alpha} - 1\right) &= (2k-1)\frac{\lambda}{2u}; \end{aligned}\right\} \quad \frac{d}{d'} = \frac{\dfrac{1}{\cos\delta} - 1}{\dfrac{1}{\cos\alpha} - 1}\,\frac{1}{u}.$$

Soit m' le nombre de bandes observées dans l'un ou l'autre de ces deux cas. Si, la distance des réseaux étant d, on enlève le liquide, les bandes se resserreront, et leur nombre sera m, et nous aurons, d'après la première loi,

$$\frac{m}{m'} = \frac{d}{d'}.$$

Or d est la distance constante des deux réseaux, et d' se calcule au moyen des équations précédentes; substituant, il vient

$$\frac{m}{m'} = \frac{\dfrac{1}{\cos\delta} - 1}{\dfrac{1}{\cos\alpha} - 1}\,\frac{1}{u}.$$

Mais, en négligeant les termes en λ^4 et les suivants, on

obtient, à l'aide des valeurs de $\cos\delta$ et $\cos\alpha$,

$$\cos\delta \sqrt{1 - n^2N^2\lambda^2}, \quad \cos\alpha = \sqrt{1 - n^2N^2\frac{\lambda^2}{u^2}},$$

$$\frac{1}{\cos\delta} - 1 = (1 - n^2N^2\lambda^2)^{-\frac{1}{2}} - 1 = \frac{1}{2}n^2N^2\lambda^2,$$

$$\frac{1}{\cos\alpha} - 1 = \left(1 - n^2N^2\frac{\lambda^2}{u^2}\right)^{-\frac{1}{2}} - 1 = \frac{1}{2}n^2N^2\frac{\lambda^2}{u^2};$$

d'où

$$\frac{m}{m} = \frac{n^2N^2\lambda^2}{n^2N^2\frac{\lambda^2}{u^2}}\frac{1}{u} = u. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

On comptera donc le nombre de bandes contenues dans l'image de l'ouverture ou dans le premier spectre, la cuve étant vide, puis pleine de liquide; le rapport de ces deux nombres donnera l'indice de réfraction.

On remarquera que, les réseaux n'étant écartés que de quelques millimètres, et leurs dimensions transversales étant en général de 4 à 5 millimètres, quelques gouttes de liquide suffiront pour mesurer l'indice. Si le liquide est altérable à l'air, on fermera la petite cuve avec un bouchon à l'émeri. Cette méthode pourrait donc rendre d'utiles services dans les recherches de Chimie organique, où l'on a à étudier les propriétés physiques de séries de corps que l'on n'obtient pour la plupart qu'en faible quantité.

2° *Mesure des indices des solides.* — La distance des deux réseaux étant constante (on peut encore se servir de la cuve précédente), introduisons entre eux une lame épaisse à faces parallèles; les bandes se dilatent.

Soient

m le nombre de bandes, mesuré avant l'interposition de la lame;

m' le nombre mesuré après l'interposition;

a l'épaisseur de la lame;
d la distance constante des réseaux.

En raisonnant comme précédemment, et en appelan t a l'épaisseur d'air qui donnerait le même système de bandes que l'épaisseur a de la lame, nous aurons la relation

$$\frac{a'}{a} = \frac{\frac{1}{\cos\delta} - 1}{\frac{1}{\cos\alpha} - 1} \frac{1}{u}, \quad a' = au \frac{n^2 N^2 \frac{\lambda^2}{u^2}}{n^2 N^2 \lambda^2} = au \frac{1}{u^2} = \frac{a}{u}.$$

Donc le système de bandes observé quand la lame est interposée est le même que si, dans l'air seul, la distance des réseaux était $d - a + \frac{a}{u}$.

Nous aurons donc

$$\frac{m}{m'} = \frac{d}{\frac{a}{u} + d - a}, \quad \frac{m}{m'} \frac{a}{u} + \frac{m}{m'}(d - a) = d,$$

$$u = \frac{am}{am - d(m - m')}.$$

Il est donc facile, par cette méthode, de mesurer rapidement l'indice de réfraction des corps solides dont on ne possède que de faibles échantillons. A ce titre, elle pourra peut-être rendre d'utiles services, notamment en Chimie et en Minéralogie.

Il est inutile d'observer que l'on peut augmenter à volonté la précision des mesures en substituant à la mesure du nombre des franges celle de leur distance, au moyen d'un fil mû par une vis micrométrique. Je me propose de faire connaître plus tard les résultats que j'obtiendrai, ainsi que la discussion de ces méthodes.

RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES THERMIQUES QUI ACCOMPAGNENT LA COMPRESSION DES LIQUIDES;

PAR MM. P-A. FAVRE ET J. LAURENT.

« C'est un principe généralement admis, surtout depuis les récentes découvertes relatives à la théorie mécanique de la chaleur, que les diverses forces nécessaires pour produire un même effet sont équivalentes et peuvent se transformer les unes dans les autres, de sorte que, si un certain effet est produit par plusieurs causes différentes, il suffira de mesurer la force capable de le produire, dans des conditions déterminées, pour que cette mesure convienne à tous les autres cas, où la nature de la force mise en jeu aura varié.

» Or, quand un sel se dissout dans l'eau, il y a une contraction du volume total, qu'il est facile de déterminer en comparant la densité de la solution aux densités respectives du sel et du liquide; mais ce même effet de contraction peut être produit sur l'eau de diverses manières. Ainsi, par exemple, on peut le réaliser directement en dehors de l'action du sel, en abaissant la température du liquide, c'est-à-dire en lui enlevant une certaine quantité de chaleur. On peut encore le réaliser en soumettant le liquide à une compression mécanique suffisante. Ainsi donc les contractions produites sur un liquide : 1° par l'abaissement de la température; 2° par une compression extérieure; 3° par l'action coercitive d'un corps sur son dissolvant, peuvent être considérées comme constituant trois effets du même ordre, et, par conséquent, équivalents quant aux forces qui les produisent; et, comme il est d'ailleurs facile de mesurer directement les deux premiers de ces effets, on en conclura la mesure des forces mises en jeu dans le troisième, c'est-à-dire dans le fait de la con-

traction produite sur le dissolvant par l'action coercitive du sel. »

Cette citation, que nous empruntons à un précédent travail ([1]), et dans laquelle il ne faut voir qu'une tendance et non pas une affirmation, suffira, nous l'espérons, pour faire comprendre le but auquel nous tendions, lorsque nous avons entrepris les recherches thermiques sur la compression des liquides. En effet, nous nous sommes proposé, dans une première série d'opérations, où l'eau seule a été employée, de faire connaître les quantités de chaleur mises en jeu lors de la contraction de ce liquide sous l'influence d'une compression mécanique; de comparer ces quantités de chaleur à celles qu'il faut enlever à l'eau pour déterminer les mêmes contractions, et d'appliquer ces nouvelles données à l'étude du phénomène si complexe de la contraction de l'eau sous l'influence des sels qu'elle tient en dissolution.

Ces premières recherches terminées, nous nous proposons d'étudier, au même point de vue, d'autres liquides choisis avec discernement, afin d'arriver, en opérant sur un nombre très-limité de corps, à la connaissance d'un nombre de faits suffisants qui, comparés entre eux, permettront peut-être de signaler les lois qui régissent cet ordre de phénomènes.

Dans cette première Note, nous nous bornons à décrire, aussi succinctement que possible, l'appareil dont nous faisons usage.

Cet appareil se compose d'un calorimètre à mercure, à doubles parois sphériques en fer CC entourant un récipient sphérique en fer forgé B, concentrique au calorimètre et qui reçoit le liquide soumis à l'expérience : il plonge en entier dans le mercure du moufle; d'une pompe suffisam-

---

([1]) Favre et Valson, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* séance du 6 août 1872.

ment puissante pour obtenir les pressions voulues, et de diverses parties accessoires ci-après désignées. La surface extérieure de la boule B et l'une des surfaces extérieures du calorimètre CC sont en contact avec du mercure.

Le calorimètre CC, de grande dimension et contenant 22 litres de mercure environ, présente dix petits moufles placés à la périphérie. La cavité sphérique qui reçoit le réservoir à liquide comprimé, fermée à sa partie supérieure par un obturateur épais en édredon, et qui pénètre dans son intérieur, a $0^m,25$ environ de diamètre et $0^m,40$ de profondeur. Deux orifices, percés diamétralement sur la plate-forme supérieure du calorimètre, reçoivent, l'un le tube calorimétrique A, dont la partie graduée est horizontale, tandis que les deux extrémités sont coudées à angle droit, l'une en haut, l'autre en bas, celle-ci s'adaptant à l'orifice du calorimètre par un joint parfaitement étanche; l'autre portant un petit entonnoir qui permet d'introduire dans le calorimètre les petites quantités de mercure qu'il peut être nécessaire d'ajouter. Le second orifice reçoit un piston plongeur destiné à régler la colonne mercurielle, de façon que les expériences peuvent être répétées un grand nombre de fois, sans être obligé de donner au tube calorimétrique une longueur exagérée.

Le corps du calorimètre est renfermé dans une boîte cubique, en chêne, garnie de duvet de cygne.

Le tube calorimétrique s'étend au-dessus d'une tablette solidement reliée au corps de l'appareil et qui supporte la lunette destinée aux lectures.

L'ensemble du calorimètre est supporté par une forte table à rebords dont les pieds courts et solides portent sur deux forts madriers formant patins et permettant de répartir sur une plus grande surface du plancher le poids considérable de tout l'appareil.

L'appareil de compression se compose 1° d'un récipient en fer forgé de forme sphérique, dont l'un des pôles forte-

ment aplati est percé d'un orifice taraudé, 2° d'une pompe Ster hydraulique, en bronze, dont le piston est gouverné par une vis retenue prisonnière, de telle façon que le mouvement de la manivelle double, dont elle est munie, fasse avancer ou reculer le piston de la pompe.

Cette disposition permet d'exercer, par la seule force d'un homme, une pression énergique et permet de simplifier la pompe dont la capacité est telle qu'elle peut, par un seul coup de piston, porter à 200 atmosphères la compression de l'eau contenue dans la sphère en fer.

Un manomètre de Desgoffe, gradué jusqu'à 200 atmosphères (ce qui nous suffit pour le moment), et un tube divisé G destiné à mesurer la quantité du liquide qu'une pression donnée a fait pénétrer dans le récipient B, déjà rempli à la pression atmosphérique, peuvent être mis en communication avec le récipient et la pompe par l'intermédiaire d'un robinet triple H à clapets en cuir, dont le rôle consiste à intercepter les trois communications qui joignent le récipient avec :

1° La pompe E ;

2° Le manomètre F ;

3° Le tube gradué G.

Enfin, comme particularité essentielle de cet appareil, nous devons signaler un vase en fonte D dont la cavité formant un tube en U est remplie, à moitié, de mercure. Cette disposition permet de comprimer un liquide quelconque contenu dans le récipient sans être obligé d'en remplir la pompe ; c'est toujours l'eau contenue dans la pompe qui, par l'intermédiaire du mercure, sert de moyen de compression.

Il est évident que, lorsqu'il s'agit d'expériences de cette nature, l'extensibilité des vases dont on se sert, quels qu'ils soient, ne peut être négligée; aussi nous sommes-nous préoccupés du moyen de mesurer rigoureusement la quantité dont nous devions corriger la compressibilité appa-

rente des liquides, par suite de l'élasticité du récipient en fer que nous employons.

Pour connaître le chiffre de cette correction, nous avons fait disposer une cuirasse en cuivre, à joints parfaitement étanches, dont nous pouvons environner le récipient en fer forgé. Une série d'expériences préalables nous permet, au moyen d'un tube gradué, de petit diamètre et hermétiquement scellé à une tubulure dont la cuirasse est munie, de mesurer la dilatation cubique de notre récipient, correspondant à la pression à laquelle nous devons le soumettre.

Fonctionnement de l'appareil (*Pl. III*).

Après avoir réglé le calorimètre par les moyens connus, on remplit à moitié de mercure le réservoir en fonte D faisant office de tube en U. La pompe et le tube correspondant sont remplis d'eau par un orifice J qu'on ferme avec un bouchon à vis. Le récipient où s'opère la compression, et dont la capacité a été très-exactement déterminée, est rempli, dans le vide, avec le liquide qu'on veut soumettre à l'expérience et dont le poids est connu. Les tubes qui y correspondent et le robinet triple à trois clapets sont remplis du même liquide privé d'air, au moyen d'un orifice spécial que porte une des branches du robinet.

On procède alors à l'observation des dilatations subies par le récipient en fer qui est renfermé dans sa cuirasse en cuivre. Nous avons dressé une table des dilatations correspondant à diverses pressions, sauf à vérifier ces chiffres après chaque série d'expériences, afin de nous mettre en garde contre les déformations permanentes que pouvait éprouver le récipient sous l'influence des pressions prolongées qu'il a à supporter.

La forme et les dimensions des tubes en fer qui retien-

nent les diverses parties de l'appareil sont calculées de manière à permettre le déplacement facile du récipient et du manomètre, lorsque, après avoir enlevé la cuirasse, on replace le récipient dans le calorimètre pour les recherches thermiques auxquelles il est destiné.

SUR LE CALORIMÈTRE A MERCURE. DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE LA CALORIE;

Par M. P.-A. FAVRE.

Dans une Note insérée dans ce Recueil [1], j'ai dit que, pour déterminer la valeur de la calorie, exprimée en longueur de marche du mercure dans le tube calorimétrique, il fallait, dans une première opération, verser à l'intérieur du calorimètre une quantité de chaleur déterminée, et noter la longueur de marche du mercure dans le tube calorimétrique, en faisant d'ailleurs intervenir la correction que comporte ce genre d'observations. J'ai dit aussi qu'il fallait déterminer cette valeur dans les deux conditions suivantes : 1° lorsque les cinq éprouvettes en verre, plongées dans le mercure des moufles, ne contiennent qu'une quantité d'eau très-limitée ; 2° lorsque ces éprouvettes contiennent le maximum d'eau qu'elles peuvent recevoir pendant les opérations. Il est alors facile de calculer la valeur de la calorie pour chacun des états intermédiaires.

Aujourd'hui je fais connaître la méthode de détermination de la valeur de la calorie que j'ai cru devoir employer en dernier lieu, et qui me paraît préférable aux méthodes que j'ai pu employer jusqu'à présent.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI; 1872.

Cette méthode consiste à verser dans le calorimètre une quantité de chaleur connue, et cela en introduisant dans l'une des éprouvettes qui plongent dans le mercure des moufles une certaine quantité d'eau (25 grammes environ) dont la température initiale et la température finale sont parfaitement déterminées à l'aide de deux bons thermomètres, l'un plongé dans la masse d'eau à laquelle on emprunte la fraction introduite dans le calorimètre; l'autre dans le mercure de l'un des moufles du calorimètre. Les deux thermomètres permettent d'apprécier le $\frac{1}{100}$ de degré. Ils ont été comparés avec le plus grand soin à l'aide de l'appareil suivant.

Il consiste en un vase cylindrique, en verre mince, V (voir *Pl. III*), d'une capacité de 1 litre environ, contenant de l'eau distillée dont on peut élever la température au moyen d'un bec de gaz. L'ouverture de ce vase est fermée par un couvercle en bois. Ce couvercle est percé de trois trous; deux de ces trous reçoivent, chacun à frottement, un bouchon de liége traversé par la tige du thermomètre I et par celle du thermomètre F; le troisième trou reçoit une éponge *e*, de forme annulaire, livrant passage à la pipette en verre P, à parois épaisses et d'une capacité de 25 centimètres cubes, environ. Cette pipette est maintenue dans l'axe du vase cylindrique par un bouchon *b*, qui presse sur l'éponge formant couronne. Un manchon M, en laine et suffisamment épais, empêche l'eau du vase de se refroidir trop rapidement, lorsqu'on compare les deux thermomètres ou lorsqu'on procède aux opérations calorimétriques. La lecture des thermomètres est faite à l'aide des lunettes L et L', munies chacune d'un micromètre. La lecture des deux thermomètres est faite simultanément par deux observateurs, et leur comparaison est faite sur une longueur de leur échelle comprise entre les températures maxima et minima de l'eau mise en expérience dans les opérations calorimétriques. C'est ainsi qu'on peut con-

struire la Table de corrections qui rend ces thermomètres comparables.

Les thermomètres ainsi rendus comparables, et le thermomètre F mis en place dans le moufle du calorimètre qui doit le recevoir, les opérations thermiques ont été conduites de la manière suivante.

Après avoir porté l'eau du vase à une température qui n'a jamais dépassé 65 degrés, on étudiait la loi du réchauffement du calorimètre dont les éprouvettes étaient vides d'eau ou avaient reçu 475 grammes de ce liquide ; puis, après avoir déterminé très-exactement la température de l'eau du vase contenant la pipette, on versait 25 centimètres cubes d'eau environ dans le calorimètre, à l'aide de la pipette qu'on enlevait vivement. L'éponge avait pour effet d'essuyer extérieurement la pipette mouillée. La quantité d'eau ainsi introduite était parfaitement déterminée par deux pesées (faites l'une avant et l'autre après l'expérience calorimétrique) de l'éprouvette qui recevait cette eau ; enfin la lecture du thermomètre, placé à l'intérieur du calorimètre, faisait connaître la température finale de l'eau, lorsque l'opération était terminée.

Je donne ci-après, sous forme de tableaux, les données numériques et les calculs divers afférents à deux déterminations de la calorie. Le tableau I se rapporte à la détermination de la calorie lorsque le calorimètre renferme 500 grammes d'eau environ, tandis que le tableau II se rapporte à la même détermination, lorsque le calorimètre ne renferme que 25 grammes d'eau environ.

Tableau I.

DURÉE, en minutes.	MARCHE du MERCURE, en millimètres.	DIFFÉRENCES, exprimées en millimètres.	OBSERVATIONS.
25	24,10		
0	25,80	1,70	
5	27,80	2,00	Eau introduite dans le calorimètre avant l'expérience 475gr,000
10	29,80	2,00	Id. pendant l'expérience 23,700
15	31,80	2,00	
20	33,80	2,00	Total 498,700
25	35,80	2,00	
0	37,75	1,95	
— 5	39,70	1,95(¹)	Température initiale des 23gr,700 d'eau .... 56°,63
20	173,50	133,80	Id. finale id. 16,66
25	177,90	4,40	
0	181,40	3,50	Différence 39,97
5	183,70	2,30	
10	184,90	1,20	23gr,700 d'eau, en passant de 56°,63 à 16°,66, ont abandonné au calorimètre 947cal,289.
—15	186,10	1,20	
20	187,20	1,10(²)	
25	188,30	1,10	
0	189,35	1,05	
5	190,45	1,10	

(¹) 1mm,95, correction avant. (²) 1mm,10, correction après.

Calculs. — La marche du mercure dans le tube calorimétrique a été, par cinq minutes :

	mm
Avant l'expérience............	1,95
Après l'expérience............	1,10

d'où la marche moyenne du mercure, pendant l'expérience, a été de $1^{mm},525$ en cinq minutes, et, comme la durée de l'expérience a été de quarante minutes, le mercure a marché pendant cette expérience de $12^{mm},200$, sous l'influence seule de l'action exercée par la température extérieure, qui était supérieure à celle du calorimètre ; ces $12^{mm},200$ sont donc à retrancher de la marche totale du mercure :

		mm
Marche totale.........		186,10
	—	39,70
	=	146,40

d'où la marche du mercure, sous la seule influence des 947 289 calories versées dans le calorimètre a été de :

	mm
	156,10
—	12,20
=	134,20

Cette quantité, divisée par 947 289, qui représente le nombre de calories versées dans le calorimètre, donne $0^{mm},1416$ pour la valeur de la calorie, lorsque le calorimètre contient $498^{gr},700$ d'eau.

La moyenne de quatre opérations faites dans les mêmes conditions a été de $0^{mm},1415$.

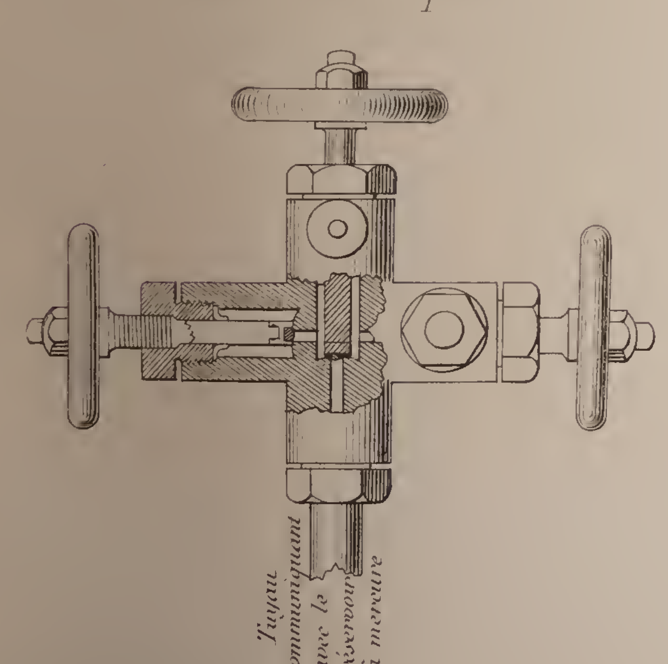
Recherches sur les phénomènes thermiques qui accompagnent la compression des liquides; par MM. P.-A. Favre et J. Laurent.

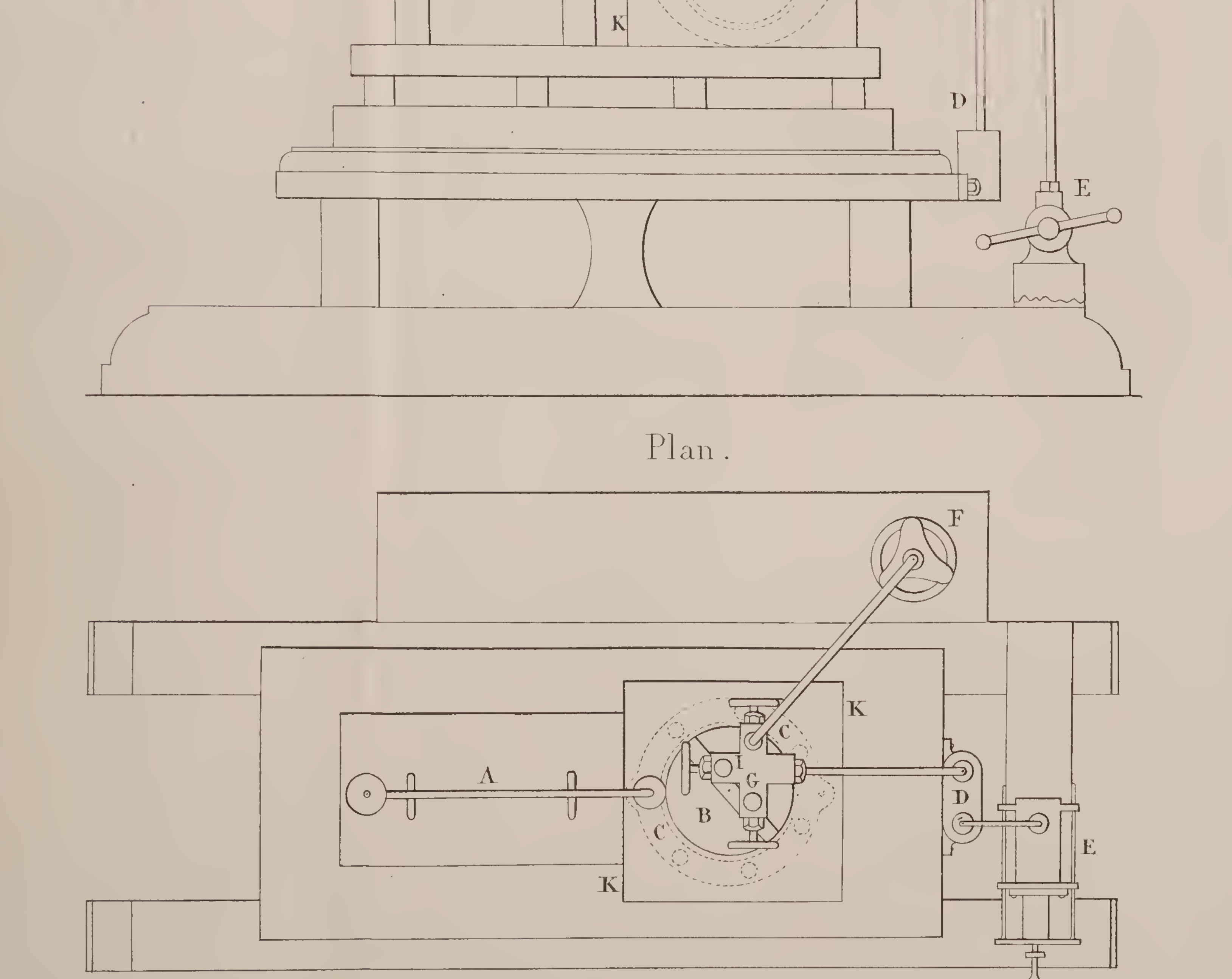
Légende

A — Tube calorimétrique.
B — Récipient en fer forgé.
C — Calorimètre.
D — Réservoir en U à mercure.
E — Pompe Ster hydraulique.
F — Manomètre.
G — Tube gradué.
J — Bouchon qu'on remplace par un robinet pour remplir les tubes.
K — Caisse en chêne avec duvet de cygne à l'intérieur.
M — Manivelle du piston plongeur.
H — Robinet à 3 clapets.

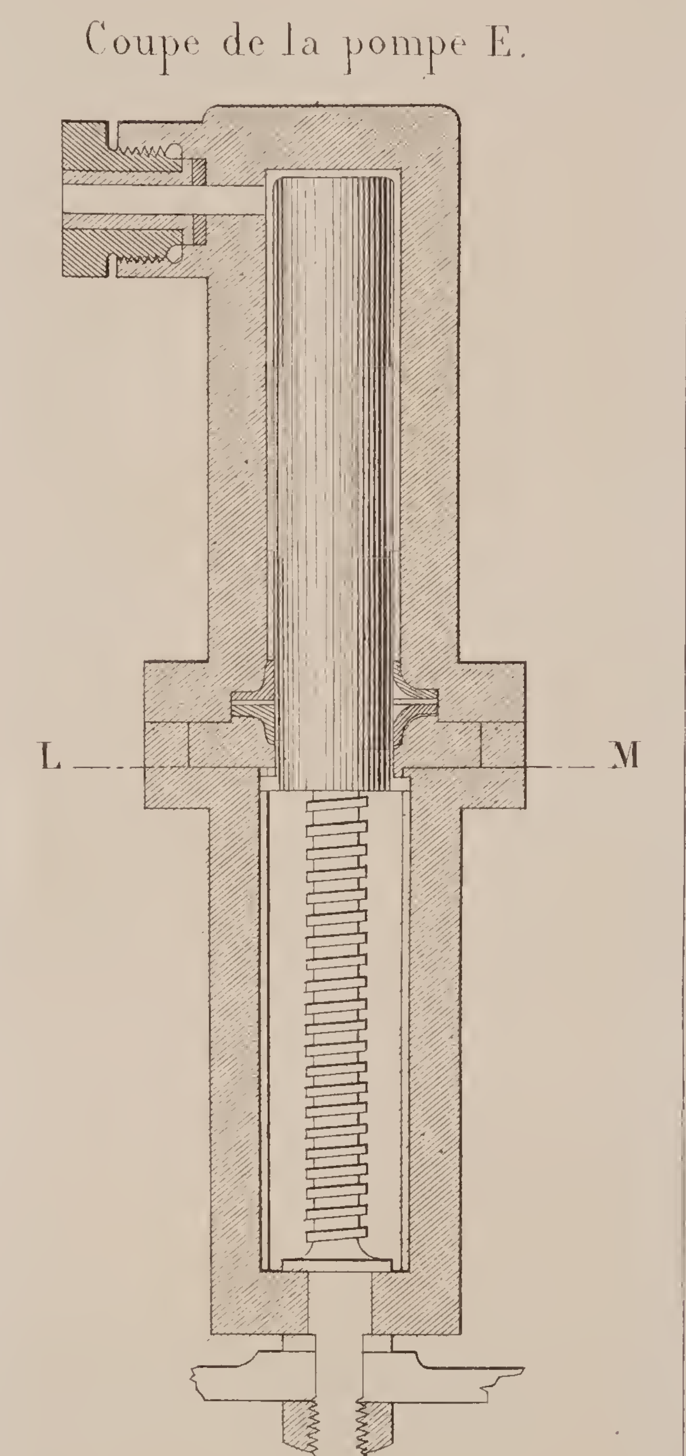
Robinet H.

Détail des Clapets.



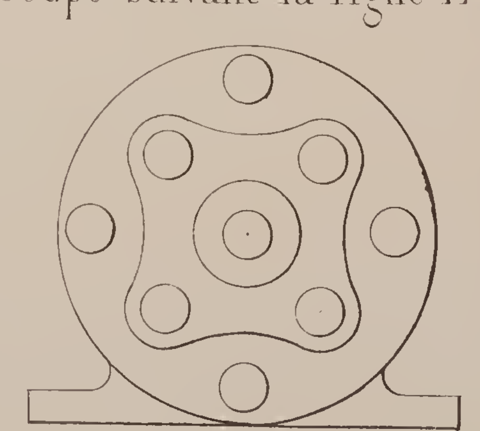


Coupe de la pompe E.

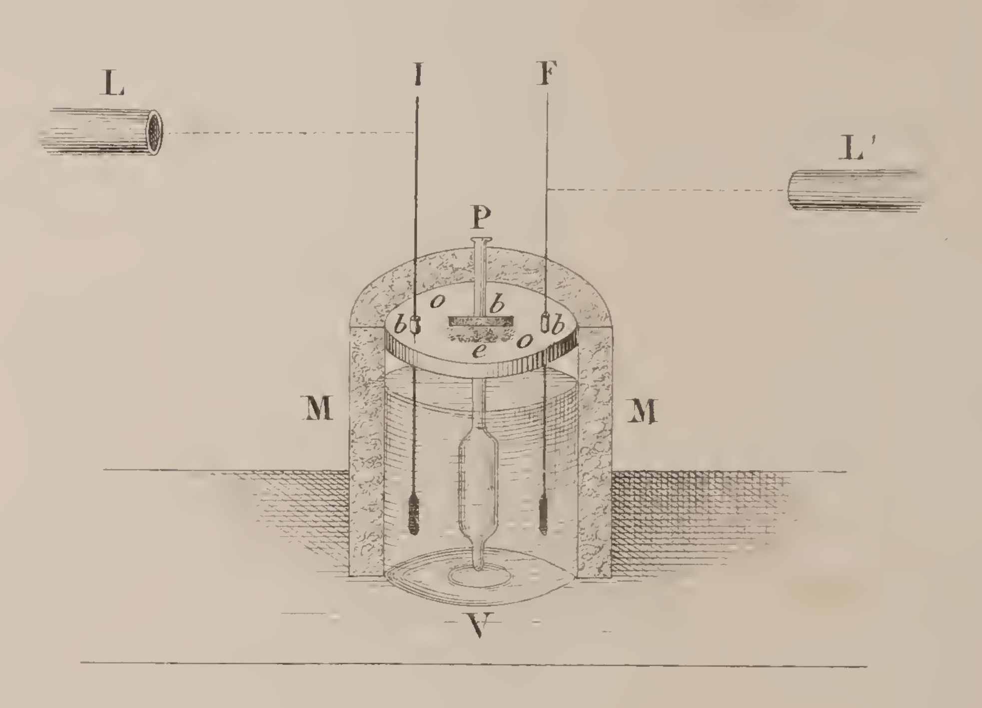


Coupe suivant la ligne L M.





Note sur le calorimètre à mercure; par M. P.-A. Favre.



Légende

L, L' — Lunettes pour viser les thermomètres.
V — Vase cylindrique en verre.
P — Pipette en verre.
I, F — Thermomètres.
o, o — Obturateur en bois percé de 3 trous pour recevoir les thermomètres et la pipette.
b, b, b — Bouchons de liége.
e — Éponge en couronne pour essuyer extérieurement la pipette lorsqu'on l'enlève.
M — Manchon en laine enveloppant le vase en verre.

Imp. P. Méa, r. S. Victor, 70, Paris

Gravé par Méa

Tableau II.

DURÉE, en minutes.	MARCHE du MERCURE, en millimètres.	DIFFÉRENCES, exprimées en millimètres.	OBSERVATIONS.
20.......	29,40		
25.......	32,10	2,70	Eau introduite dans le calorimètre avant l'expérience............... 0,000 gr
0..	34,80	2,70	Id. pendant l'expérience............ 23,707
5.......	37,45	2,65	
10.......	40,05	2,60	Total......... 23,707
15.......	42,70	2,65	
—20.......	45,30	2,60 (1)	Température initiale des 23gr,707 d'eau...................... ...... 54°,05
5.......	204,25	158,95	Id. finale id. 16,00
10.......	205,10	0,85	
15.......	206,35	1,25	Différence.......... 38,05
20.......	207,70	1,35	
25.......	269,10	1,40	23gr,707 d'eau, en passant de 54°,05 à 16 degrés, ont abandonné au calorimètre 902cal,051.
— 0.......	210,60	1,50 (2)	
5......	212,05	1,45	
10.......	213,55	1,50	

(1) 2mm,62, correction avant. (2) 1mm,45, correction après.

Les calculs afférents à cette seconde détermination, et effectués comme précédemment, donnent $0^{mm},1652$ pour la valeur de la calorie, lorsque le calorimètre ne contient que $23^{gr},707$ d'eau.

La moyenne de quatre opérations faites dans les mêmes conditions a été de $0^{mm},1657$.

MODE DE PRODUCTION DES MÉTHYLAMINES DANS LA FABRICATION DES PRODUITS PYROLIGNEUX;

PAR M. CAMILLE VINCENT.

J'ai signalé la présence de la méthylamine dans l'alcool méthylique (Note insérée dans le *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, 5 janvier 1873) ; je viens aujourd'hui indiquer les conditions dans lesquelles on obtient cette ammoniaque ainsi que la diméthylamine et la triméthylamine.

L'acide pyroligneux brut, étant saturé par la chaux éteinte avant la séparation de l'alcool méthylique et soumis à une distillation partielle, donne de l'alcool méthylique brut, dont les premières parties contiennent de l'ammoniaque en quantité considérable et quelques traces de méthylamine. En effet, cet alcool méthylique, saturé complétement par l'acide sulfurique, a laissé déposer une masse cristalline blanche non déliquescente, insoluble dans l'alcool méthylique et dans l'alcool ordinaire, facilement cristallisable dans l'eau. La dissolution de cette matière, mélangée de sulfate d'alumine, a laissé déposer de l'alun qui a été purifié par une seconde cristallisation, puis décomposé par la potasse caustique. Le gaz obtenu ainsi a été desséché par son passage sur une colonne de potasse en morceaux, et recueilli ensuite sur le mercure; il a présenté tous les caractères de l'ammoniaque pure.

Si, au lieu de recueillir immédiatement l'alcool méthy-

lique brut alcalin, on le soumet à la rectification dans un appareil muni d'une colonne de concentration, on recueille un produit dont les premières parties sont fortement alcalines par une quantité notable de méthylamine et par très-peu d'ammoniaque. Cet alcool, redistillé plusieurs fois encore dans le même appareil, ne contient plus que des traces d'ammoniaque; mais il renferme des quantités considérables de méthylamine, de diméthylamine et de triméthylamine.

J'ai opéré sur les quinze premiers litres d'alcool méthylique, recueillis à la quatrième distillation dans un appareil contenant environ mille litres de produit. Cet alcool étant très-fortement alcalin, il était difficile de le saturer directement à cause de la violence de la réaction; il a fallu l'étendre d'eau. Le produit a été saturé par l'acide sulfurique et évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, afin de chasser complétement l'alcool méthylique. Pendant l'évaporation, il s'est séparé des pellicules goudronneuses qui ont été enlevées avec soin; en outre, il s'est constamment dégagé de la méthylamine pendant l'évaporation du sulfate, la liqueur étant cependant acide. Après refroidissement, la matière avait l'aspect d'un sirop brun foncé visqueux; il marquait 22 degrés à l'aréomètre de Baumé à la température de 10 degrés. Ce produit a été traité par une lessive de potasse à 36 degrés Baumé, afin de mettre en liberté les diverses ammoniaques, et le mélange gazeux ainsi obtenu a été desséché par son passage sur une longue colonne de potasse caustique en morceaux, et dirigé ensuite dans plusieurs matras refroidis à zéro dans la glace fondante. Il s'est condensé dans les matras une quantité considérable d'un liquide incolore très-mobile, fortement alcalin, combustible, très-volatil, ayant une odeur insupportable de marée, et qui a été reconnu pour un mélange de diméthylamine et de triméthylamine.

Les produits non condensés dans les matras ont été dirigés dans deux flacons de Woolf, renfermant de l'eau distillée, dans laquelle ils se sont complétement condensés. La dissolution ainsi obtenue, fortement alcaline, a présenté tous les caractères de la dissolution de méthylamine; elle a été saturée par l'acide oxalique, et le produit évaporé à sec au bain-marie a été traité par l'alcool absolu; il n'a laissé qu'une trace de produit insoluble, consistant en oxalate d'ammoniaque.

L'appareil qui a servi à la préparation des diverses méthylamines se composait :

1° D'une cornue tubulée de deux litres portant un tube entonnoir descendant près du fond; le col de la cornue était adapté à un ballon tubulé disposé dans une terrine pleine d'eau froide;

2° D'un appareil dessiccateur à potasse;

3° D'une série de trois matras refroidis dans la glace fondante, et dans lesquels les produits gazeux venaient passer successivement;

4° Enfin de deux flacons de Woolf à moitié remplis d'eau distillée.

Pour faire l'opération, on a rempli à moitié la cornue de lessive de potasse à 36 degrés Baumé, qu'on a chauffée vers 80 degrés; puis on a fait arriver, au moyen d'un flacon à robinet, un très-faible filet de liquide sirupeux de sulfates bruts à traiter; les produits gazeux dégagés alors se sont desséchés en traversant l'appareil à potasse en morceaux, puis sont venus successivement dans les matras, et enfin dans les flacons de Woolf. Il a été facile de régler la marche de l'opération en modérant plus ou moins l'écoulement des sulfates à décomposer et en chauffant plus ou moins la cornue.

Dans le ballon tubulé, il s'est condensé une petite quantité de liquide légèrement ambré, qui était une dissolution aqueuse des diverses méthylamines, souillée par des traces

de produits empyreumatiques. Dans les matras, il s'est condensé un liquide incolore, très-mobile, qui était très-abondant dans le premier matras, et qui n'était qu'en petite quantité dans le dernier; ce liquide, comme nous l'avons vu, était un mélange de diméthylamine et de triméthylamine.

Enfin, dans l'eau des flacons, les gaz non condensés dans les matras se sont entièrement dissous.

On a pu traiter ainsi, en trois opérations, dans cet appareil, environ 4 kilogrammes de liquide sirupeux de sulfates bruts.

L'ensemble de ces faits montre que les méthylamines ne se produisent pas directement dans la carbonisation du bois, mais que l'ammoniaque qui se forme d'abord et qui accompagne les produits les plus volatils donne successivement de la méthylamine, de la diméthylamine et de la triméthylamine, selon le temps plus ou moins long de contact des matières dans les conditions signalées.

J'ai recherché quelle était la réaction qui pouvait donner naissance aux diverses méthylamines pendant les distillations successives de l'alcool méthylique alcalin. J'ai, dans ce but, mis en contact dans un ballon communiquant avec un réfrigérant de Liebig et chauffé au bain-marie, puis en vase clos à 100 degrés, de l'alcool méthylique pur et de l'ammoniaque aqueuse, et, au bout de vingt-quatre heures, ayant mis fin à l'expérience, je n'ai pu, dans les deux cas, trouver trace de méthylamine.

L'alcool méthylique brut contenant des quantités considérables d'acétone, j'ai pensé que l'ammoniaque, en réagissant sur ce corps, pouvait engendrer successivement les diverses méthylamines et de l'aldéhyde d'après les équations suivantes :

$$C^6H^6O^2 + AzH^3 = C^4H^4O^2 + AzH^2(C^2H^5),$$
$$C^6H^6O^2 + AzH^2(C^2H^3) = C^4H^4O^2 + AzH(C^2H^3)^2,$$
$$C^6H^6O^2 + AzH(C^2H^3)^2 = C^4H^4O^2 + Az(C^2H^3)^3.$$

J'ai donc mis 1 partie d'ammoniaque et 2 $\frac{1}{2}$ parties d'acétone dans un ballon chauffé au bain-marie et communiquant avec un réfrigérant de Liebig; au bout de quelques heures, ayant mis fin à l'expérience, le liquide a été saturé par l'acide oxalique et évaporé à siccité au bain-marie; le résidu traité par l'alcool absolu a donné une dissolution qui a été évaporée à sec afin de chasser l'alcool. La matière ainsi obtenue, traitée par une lessive de potasse bouillante, a laissé dégager un gaz qui a été dissous dans l'eau. La dissolution obtenue était fortement alcaline et laissait, par l'ébullition, dégager un gaz inflammable, brûlant avec une flamme jaunâtre; elle précipitait les sels de cadmium en blanc et le précipité était insoluble dans un excès de réactif : à ces caractères j'ai reconnu la méthylamine.

La présence de l'aldéhyde dans les produits de l'action de l'ammoniaque sur l'acétone a été décelée en saturant par l'acide acétique les premiers produits de la rectification du mélange et y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique; il s'est formé du sulfhydrate d'hydrure de sulfacétyle dont l'odeur est caractéristique.

On peut conclure de l'ensemble de ces réactions que les méthylamines qui se rencontrent dans l'alcool méthylique ont pris naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone pendant le cours des distillations répétées, qu'on doit faire subir à l'alcool méthylique brut pour l'amener au degré de pureté auquel le réclame l'industrie.

Ces réactions expliquent également la formation de l'aldéhyde, qu'on rencontre aussi dans l'alcool méthylique brut, et dont il faut le débarrasser avec soin lorsqu'il doit servir à fabriquer la méthylaniline.

RECHERCHES SUR LA PÉRIODE VARIABLE A LA FERMETURE D'UN CIRCUIT VOLTAÏQUE;

PAR M. A. CAZIN.

Le tome XXII de ces *Annales*, 4e série (1871), contient un exposé des phénomènes de l'induction, qui mettra le lecteur au courant des travaux de M. Helmholtz et de M. Blaserna sur la période variable à la fermeture d'un circuit voltaïque, qui contient une bobine, ou, comme on dit souvent, sur l'*extra-courant de fermeture*. Les recherches que j'ai entreprises sur les effets thermiques du magnétisme exigeant la connaissance de cette période, et les opinions des auteurs que je viens de citer n'étant pas concordantes, j'ai dû recourir à de nouvelles expériences, dont je vais présenter les principaux résultats. Je ne pense pas avoir résolu toutes les questions que comporte cette étude; mais je crois qu'il est utile de faire connaître, dès à présent, l'appareil qui m'a servi, afin de faciliter la discussion des conclusions auxquelles je suis arrivé.

D'après M. Helmholtz (1), l'intensité du courant croîtrait d'une manière continue depuis le moment de la fermeture du circuit, en s'approchant graduellement de la valeur constante qui caractérise l'état permanent.

D'après M. Blaserna (2), cette intensité présenterait plusieurs alternatives de croissance et de décroissance, ce qu'on a appelé l'*oscillation du courant de fermeture*.

Les faits que j'ai observés ne confirment ni l'une ni l'autre de ces conclusions. Après les avoir décrits, j'analy-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIII; 1851.

(2) *Journal des Sciences naturelles et économiques de Palerme*, t. VI; 1870.

serai les méthodes employées par ces deux savants et j'essayerai d'expliquer le désaccord qui semble exister entre leurs observations et les miennes.

§ I. — Principe de la méthode.

Considérons un circuit voltaïque isolé contenant diverses parties de même longueur réduite, les unes rectilignes, les autres enroulées en spirale, et supposons que les extrémités de l'une de ces parties soient réunies, pendant un instant très-court, par le fil d'un galvanomètre; on aura ainsi une *dérivation temporaire*, et la portion du circuit que l'on considère sera l'*intervalle de dérivation*.

Le circuit principal étant ouvert, on sait que la fermeture du circuit dérivé laisse immobile l'aiguille du galvanomètre; mais, si le circuit principal est fermé, l'aiguille est déviée dans les mêmes circonstances; il y a production d'un courant dérivé dans le fil du galvanomètre. La grandeur de la déviation dépend, pour le même galvanomètre, de la longueur réduite de l'intervalle de dérivation, de la durée du contact qui établit la dérivation temporaire, et enfin de l'état électrique moyen des *points de dérivation* pendant cette durée.

Si l'on fait usage d'un galvanomètre à fil très-fin et très-long, on peut admettre que le contact de dérivation ne modifie pas sensiblement cet état électrique : on reconnaît que cela a lieu, en observant, par exemple, un rhéomètre placé dans le circuit principal fermé, avec ou sans dérivation permanente, par le fil du galvanomètre; le rhéomètre indique la même intensité du courant dans les deux cas. Nous indiquerons dans la suite d'autres manières de vérifier si la condition dont il s'agit est satisfaite.

Lorsque la durée du contact de dérivation est constante dans une même série d'observations, la déviation de l'aiguille ne dépend plus que de l'état électrique moyen des

points de dérivation, et elle peut servir à découvrir les variations de cet état.

Pour étudier la *période variable à la fermeture du circuit,* il faut donc fermer le circuit à une époque connue, établir la dérivation temporaire, de durée constante, à diverses époques graduellement éloignées de l'époque de la fermeture, et observer les déviations temporaires imprimées chaque fois à l'aiguille du galvanomètre. Il reste à mesurer l'état électrique des points de dérivation à l'aide de ces déviations.

Ohm a défini l'état électrique en un point d'un circuit voltaïque par la quantité d'électricité contenue dans l'unité de volume au point considéré : il l'a appelée *force électroscopique.* On a employé dans le même sens les mots *tension, densité électrique.* Plus tard, M. Kirchhoff a montré que cette fonction peut être remplacée par l'expression

$$V = \int\int\int \frac{dm}{r},$$

dans laquelle dm désigne un élément d'électricité du conducteur, et r la distance de cet élément à un point fixe quelconque de ce conducteur. Cette intégrale triple représente la somme de tous les éléments électriques du conducteur, divisés par leurs distances respectives au point fixe considéré. C'est la *fonction potentielle* de Green, appelée ordinairement *potentiel de l'électricité par rapport à un point.* C'est de cette manière que M. Kirchhoff a rattaché la théorie de Ohm aux principes d'électrostatique introduits dans la science par Coulomb et Poisson [1].

Nous déterminerons l'état électrique en un point du circuit à l'aide du potentiel de l'électricité du circuit par rapport à ce point. Il peut être utile de donner une définition

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XL, XLI, LVII. — *OEuvres* de Verdet, t. IV.

physique du potentiel, en se servant de quelqu'une de ses propriétés qui soit susceptible de mesure. Ainsi, d'après M. Helmholtz, on peut dire que le potentiel en un point est la quantité d'électricité qu'acquiert une sphère de rayon 1, lorsqu'elle communique avec le point considéré par un long fil. Comme on peut évaluer en nombres cette quantité d'électricité, soit à l'aide de la balance de Coulomb, soit par quelque autre procédé, le potentiel acquiert, par cette définition, une signification simple, capable d'entrer dans le langage usuel.

On obtient la mesure relative du potentiel en faisant communiquer le point considéré avec l'un des plateaux d'un condensateur, dont l'autre communique avec le sol : tel a été le point de départ des expériences de M. Kohlrausch sur les formules de Ohm.

Toute méthode expérimentale qui permettra d'observer des effets proportionnels à ceux dont on vient de parler pourra servir à mesurer les potentiels aux divers points d'un circuit. Le lecteur touvera dans le *Journal de Physique* un résumé des diverses méthodes usitées dans le cas où l'on considère l'état permanent [1].

La méthode des dérivations temporaires, de très-courte durée, offre un moyen commode de mesurer les différences de potentiels en deux points du circuit. Un galvanomètre à fil long constituant la branche de dérivation, on reconnaît que la dérivation temporaire ne détermine aucune déviation des aiguilles de ce galvanomètre, lorsque le circuit principal est ouvert; mais, si ce circuit est fermé depuis longtemps, la dérivation temporaire, durant toujours le même temps très-court, produit une déviation sensiblement proportionnelle à la longueur réduite de l'intervalle de dérivation, pourvu que cette déviation ne dépasse pas 20 degrés. Ces

---

[1] *Des lois de la propagation de l'électricité dans l'état permanent;* par M. J. Raynaud. (*Journal de Physique*, t. I; 1872.)

deux observations, vérifiant la loi de Ohm pour l'état permanent, montrent que l'on peut, dans les circonstances considérées, prendre la déviation du galvanomètre pour mesurer la différence des potentiels aux deux points de dérivation.

Il est naturel d'admettre que la même relation entre la déviation galvanométrique et les potentiels a lieu dans la période variable, lorsque la dérivation temporaire s'effectue à une époque quelconque à partir de la fermeture du circuit : c'est ce que je fais dans les conclusions de ce travail.

On peut encore déterminer le potentiel en un point du circuit, en faisant communiquer temporairement, pendant un instant très-court, de durée constante, le point considéré avec le sol par l'intermédiaire du fil du galvanomètre ; les petites déviations de l'aiguille sont proportionnelles aux potentiels. On reconnaît aisément de cette manière l'existence d'un point neutre dans un circuit fermé et isolé, et l'on voit que les potentiels sont de signes contraires de part et d'autre de ce point; leur accroissement avec celui de la distance à ce point suit la loi connue de Ohm, dans l'état permanent.

Dans la période variable, je suis arrivé par cette méthode aux mêmes résultats que par la méthode des dérivations temporaires. Comme celle-ci m'a paru plus facile à appliquer, je l'ai adoptée exclusivement dans ce travail.

La méthode des dérivations temporaires a été créée par M. Guillemin en 1860 [1]. Un appareil à rotation produisait périodiquement la dérivation, de façon que la déviation galvanométrique résultait d'une suite d'impulsions et devenait stationnaire ; ce savant n'a traité que le cas d'un fil rectiligne.

J'ai rejeté l'emploi des appareils tournants, à cause de

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX ; 1860.

l'incertitude des contacts réitérés, surtout lorsque le courant est intense et produit de fortes étincelles, et j'ai cherché un moyen simple qui permît d'observer l'effet d'un seul contact de dérivation. J'ai réussi à construire un appareil qui donne avec une exactitude suffisante la déviation impulsive produite par une dérivation dont la durée peut être réduite à $\frac{1}{20000}$ de seconde.

§ II. — Description des appareils. (*Pl. IV, fig.* 1.)

Appareil de fermeture. — Un poids A de 1 kilogramme environ, formé par un tube de cuivre de 20 centimètres de hauteur et de 5 centimètres de diamètre, dont la base inférieure est terminée par une masse hémisphérique, peut tomber librement entre deux rainures verticales qui le guident. Ces rainures sont pratiquées dans des règles de cuivre, qui sont appliquées contre deux montants en bois très-solides, B, B, et elles ont la forme triangulaire (*fig.* 2). Le poids porte trois cônes d'ivoire *b*, dont un se trouve d'un côté engagé dans l'une des rainures, les deux autres sont engagés dans la seconde rainure : le premier de ces cônes est à vis pour qu'on puisse régler l'appareil; les deux autres sont tout à fait fixes.

Les montants en bois B, B sont réunis, à leur partie supérieure, par une plaque de cuivre C qui maintient invariable la distance des règles de cuivre. Cette plaque est percée d'un trou central, par lequel passe une tige de cuivre fixée dans l'axe du poids A, sur sa base supérieure. Cette tige est échancrée de façon qu'elle s'accroche, quand on l'élève, sur un levier *mn* maintenu par un ressort *r* (*fig.* 3). En pressant ce levier, à l'aide du bouton *b*, on abandonne le poids à la pesanteur, et il descend librement d'une hauteur de 1 mètre environ.

Afin qu'il ne rebondisse pas en rencontrant la tablette de l'appareil, on a disposé un godet de cuivre D, appuyé

sur une grosse rondelle de caoutchouc, et un ressort assez fort, fixé au bord du godet, reçoit le choc du poids. Ce ressort est écarté par une saillie du poids et revient sur lui-même, après le passage de cette saillie, en retenant le mobile à sa place.

Le poids A est traversé vers le haut par une grosse tige de cuivre E (*fig.* 4), qui porte deux pièces de métal isolées par des rondelles de caoutchouc durci. L'une de ces pièces F est une lame d'acier, soudée à l'extrémité d'une tige de cuivre qui est fixée horizontalement dans la tige E. L'autre est une aiguille d'acier G de 40 centimètres de longueur, fixée à l'autre extrémité de la tige E. Des arcs-boutants en cuivre sont solidement soudés de chaque côté du cylindre A, pour soutenir la tige E, qui sans cela se déformerait par le choc.

En tombant avec le poids, la tige G s'engage dans une éprouvette verticale de fer H, munie d'un robinet à sa partie inférieure, et contenant du mercure.

On fait communiquer l'éprouvette H avec le pôle négatif de la pile, et l'extrémité supérieure de la tige G avec le pôle positif; de cette façon, la chute du poids détermine la fermeture du circuit voltaïque au moment où la pointe inférieure de la tige G touche le mercure de l'éprouvette. En ajoutant ou enlevant du mercure, on fait varier l'époque de cette fermeture.

Quant à la déviation temporaire, elle est effectuée par le ressort F, lequel communique, par le moyen d'un fil de cuivre x', avec l'un des points de dérivation, et par une autre pièce I (*fig.* 1), qui est fixée au montant de l'appareil, et que le ressort F touche après la fermeture du circuit.

Cette pièce I est composée d'un prisme rectangulaire en caoutchouc durci, que l'on peut faire glisser dans une coulisse horizontale M, à l'aide d'une vis micrométrique K (*fig.* 5). Une lame de cuivre horizontale NN', d'une épaisseur aussi petite que possible, est encastrée dans ce

prisme et se trouve isolée de la coulisse M par le caoutchouc.

La face N′, tournée vers la trajectoire du poids A, est convexe, de sorte que, pendant la chute de ce poids, le ressort F effleure la tranche de la lame de cuivre. Cette lame communique, par le bouton L et le fil y', avec le second point de dérivation. Le contact de dérivation a donc lieu entre le ressort F et la lame I, et sa durée est sensiblement égale au temps que le poids met à parcourir une hauteur égale à l'épaisseur du cuivre. Ce temps, avec une lame de 2 millimètres, était $0^s,0004$, et avec une lame de $\frac{1}{4}$ de millimètre, de $0^s,00005$. Ces nombres sont calculés d'après la loi de la chute des corps, sans qu'on tienne compte du frottement. Ils sont sans doute un peu trop faibles, à cause de cela; mais ce qui est surtout important, c'est d'obtenir un contact de durée constante, et l'appareil ainsi construit satisfait à cette condition. Lorsque les cônes du poids A sont bien réglés, et que la place de la *lame de dérivation* I est convenablement établie à l'aide de la vis K, on observe des effets constants dans les mêmes circonstances, surtout si l'on n'observe sur le galvanomètre placé dans la dérivation que des écarts inférieurs à 20 degrés. Pour les écarts plus grands, on peut avoir des différences de quelques degrés, parce que sans doute les aiguilles reviennent plus difficilement au repos, lorsqu'elles ont subi une vive impulsion.

J'estime que l'erreur relative dans la mesure de la déviation est d'environ $\frac{1}{20}$ quand l'appareil est parfaitement installé et qu'on emploie une lame de dérivation de 2 millimètres; elle s'élève à $\frac{1}{6}$ quand on emploie une lame de $\frac{1}{4}$ de millimètre et qu'on ne dépasse pas une dizaine de degrés. L'éprouvette de fer cylindrique H a un diamètre de 31 millimètres. D'après cela, on calcule aisément qu'une couche de mercure de 1 millimètre d'épaisseur occupe un volume de 0,754 centimètres cubes. En se servant d'une burette

graduée, il est très-facile d'élever ou d'abaisser le niveau d'un nombre connu de millimètres. Pour l'élever, on ajoute le mercure; pour l'abaisser, on fait sortir le volume nécessaire du liquide par le robinet placé au bas de l'éprouvette.

La hauteur de chute du poids A, jusqu'au moment où le ressort F touche la lame de dérivation I, est 1183 millimètres. A cette distance de l'origine, et aux distances qui ne diffèrent de celle-là que de quelques centimètres, les formules connues de la chute des corps montrent que le mobile parcourt en moyenne 1 millimètre en $0^s,0002$, soit $\frac{1}{15000}$ de seconde.

Le niveau du mercure est d'abord réglé de telle sorte que la pointe de fer G le rencontre quand le ressort F achève de toucher la lame de dérivation I; la déviation du galvanomètre est alors nulle.

A partir de ce moment, lorsqu'on ajoutera n millimètres de mercure, on aura l'état qui correspond à l'époque $t = n \times 0^s,0002$.

L'appareil que je viens de décrire permet de faire croître t jusqu'à la valeur $300 \times 0^s,0002 = 0^s,06$. Il a été construit par M. Ruhmkorff.

Disposition du circuit. — La pile était formée ordinairement d'éléments de Bunsen, de dimension moyenne, dont le nombre a varié de 20 à 40. Des fils de cuivre, recouverts de gutta-percha, établissaient les communications entre les diverses parties du circuit.

Le circuit comprenait une boussole des tangentes, une bobine de fil de cuivre couvert de coton, avec ou sans noyau de fer, un fil de platine immergé dans l'eau.

La dérivation était formée par un galvanomètre à fil fin, de 30 000 tours (construit par M. Ruhmkorff); j'ai aussi fait usage d'un galvanomètre ordinaire à fil court. On verra dans la suite les différences que présentent ces deux instruments.

La plupart des expériences ont été faites avec une bobine creuse sur laquelle un fil de 450 mètres de longueur forme 960 spires, sur une hauteur de 32 centimètres et un diamètre extérieur de 18 centimètres. La cavité intérieure a un diamètre de 8 centimètres. Le diamètre du fil est 2 millimètres. Ce fil est coupé par le milieu, de façon que les extrémités, sortant de la bobine, soient à la disposition de l'opérateur. On peut donc prendre pour intervalle de dérivation l'une des moitiés du fil ou le fil entier; enfin le fil de platine tendu dans le circuit avait la même résistance que la moitié du fil de la bobine.

J'ai encore fait usage d'une bobine dont le fil avait 2900 mètres de longueur, formant 4660 spires sur une longueur de 37 centimètres et un diamètre extérieur de 30 centimètres environ, et avait à peu près le même diamètre, 2 millimètres, que le précédent. Un fil fin de platine de même résistance était interposé dans le circuit.

On a représenté sur la *fig.* 6 la disposition d'une expérience : P est la pile dont les rhéophores aboutissent aux godets de mercure a et g; B est la bobine dont les bouts de fils aboutissent aux quatre godets b, c, d, e. De gros fils de cuivre réunissent a et b, c et d; les conducteurs x, y de l'appareil (*Pl. IV*, *fig.* 1) aboutissent aux godets f, g; entre les godets e, f est intercalé le fil de platine L, qui est immergé dans l'eau. Le courant sera donc fermé par x, y, au moyen de la chute du poids.

Quant à la dérivation, elle a lieu par les conducteurs x', y' (*fig.* 1), qui aboutissent aux extrémités m, n du fil de platine.

On voit que l'intervalle de dérivation est le fil de platine L, placé entre la bobine et le pôle négatif, et que le circuit est fermé entre le pôle négatif de la pile et le fil de platine. Par un simple déplacement des conducteurs x, y, x', y', on ferme le circuit où l'on veut, et l'on prend comme intervalle de dérivation soit le fil de platine placé

où l'on veut, soit l'une des moitiés de la bobine, soit la bobine entière.

Choix du galvanomètre. — J'ai déjà indiqué un moyen de vérifier si la dérivation temporaire ne modifie pas sensiblement l'état électrique des points de dérivation. Il consiste à mesurer l'intensité du courant principal dans deux conditions différentes, le circuit étant fermé depuis longtemps : 1° lorqu'il n'y a pas de dérivation ; 2° lorsqu'il y a un circuit dérivé, formé par le fil du galvanomètre ; on enlève les aiguilles pour ne pas les altérer. On doit observer la même intensité dans les deux cas.

Ce moyen n'étant pas très-sensible, en voici un autre qui ne laisse, je crois, rien à désirer.

Les extrémités des rhéophores x et y (*fig.* 6) sont réunies, de sorte que le circuit possède l'état permanent. La chute du poids ne sert plus alors qu'à établir le *contact de dérivation temporaire*. Si l'on place dans l'intervalle de dérivation soit le fil de platine L, soit l'une des moitiés de la bobine, lesquelles ont la même résistance que le fil de platine (*fig.* 6), on observe, avec le galvanomètre à fil long, la même déviation dans tous les cas, ce qui est conforme aux lois de Ohm sur l'état permanent. Rien non plus n'est changé lorsqu'on met un noyau de fer dans la bobine.

Mais, avec le galvanomètre à fil court, la déviation est moindre lorsque l'intervalle de dérivation est formé par le fil de la bobine que lorsqu'il est formé par le fil de platine. On en verra des exemples numériques dans la suite ; cela s'explique aisément (*fig.* 7).

Supposons que les points de dérivation soient en m, n aux extrémités du fil d'une bobine b, et qu'on ferme pendant un court instant en α le circuit dérivé mgn, de résistance petite. Il y aura diminution d'intensité dans le courant mbn, et, par suite, production d'un courant induit, direct et temporaire, lequel traversera le circuit dé-

rivé dans le sens *ngm*, contraire au sens du courant qui doit régner dans ce fil, lorsque l'état permanent est rétabli. Par conséquent, si l'on refait l'expérience en remplaçant la bobine *b* par un fil rectiligne de même résistance, on diminuera l'induction, et le circuit dérivé *mgn* indiquera, pendant le contact en α, un courant plus fort que précédemment.

J'ai vérifié directement ce fait en prenant pour intervalle de dérivation un fil d'une vingtaine de mètres. Lorsque les diverses portions de ce fil étaient très-écartées les unes des autres, on observait, au galvanomètre à fil court *g*, un écart impulsif de 70 degrés. En roulant le même fil autour d'une bobine de bois creuse, on observa 50 degrés; enfin, mettant du fer dans la même bobine, on eut 40 degrés.

Ces remarques justifient l'emploi du galvanomètre de 30 000 tours dont j'ai fait usage.

On verra d'ailleurs que les principaux faits décrits dans ce travail peuvent être vérifiés avec les galvanomètres ordinaires, ce qui prouve qu'ils sont dus à une cause très-différente de celle dont il vient d'être question.

§ III. — Description des expériences.

Première série. — L'intervalle de dérivation est rectiligne. — La pile est composée de 21 éléments de Bunsen. La disposition du circuit est celle de la *fig.* 6; l'intensité du courant permanent est 0,042, l'unité étant celle du courant qui décompose 9 milligrammes d'eau en une seconde. Il n'y a pas de fer dans la bobine, laquelle est de 960 spires.

Le galvanomètre est à 30 000 tours : on observe la déviation D sur le cadran, et l'on apprécie aisément le $\frac{1}{10}$ de degré. Les nombres inscrits dans tous les tableaux qui suivent sont rapportés à cette unité. On a inscrit dans la première colonne, désignée par x, l'épaisseur de la couche

de mercure que la pointe de fer qui ferme le circuit a traversée, au moment où commence le contact de dérivation. On a calculé par la formule de la chute des corps les temps correspondants, en négligeant la résistance du mercure : la colonne désignée par *t* indique le temps compris entre l'instant de la fermeture du circuit et celui du contact de dérivation.

L'épaisseur de la lame de dérivation I (*fig.* 1) étant de 2 millimètres, la durée de ce contact est $\frac{4}{10000}$ de seconde. Les temps *t* sont exprimés en $\frac{1}{10000}$ de seconde.

Le tableau I contient les résultats de deux séries d'observations, dans lesquelles l'intervalle de dérivation, composé du fil de platine immergé dans l'eau, a été pris d'abord entre *c* et *d* (*fig.* 6), c'est-à-dire au milieu du fil de la bobine, puis entre *e* et *f*, c'est-à-dire entre la bobine et le pôle négatif. La fermeture s'effectuait entre *f* et *g*, c'est-à-dire entre la bobine et le pôle négatif.

Tableau I.

x	t	D, la dérivation étant entre *c* et *d*	D, la dérivation étant entre *e* et *f*
5 mm	10 ($0^s,0010$)	7 ($\frac{1}{10}$ de degré)	"
10	21	14	15
15	31	20	"
20	42	26	24
30	62	30	30
40	83	37	"
50	104	40	38
70	147	43	44
90	190	43	"
110	234	46	44
130	278	45	"
150	322	45	44
170	367	46	"
190	41	46	44
	∞	47	46

Chaque déviation D inscrite est la moyenne de deux observations consécutives faites dans les mêmes circonstances.

La dernière ligne horizontale de ce tableau contient l'effet de la dérivation temporaire, lorsque le circuit est fermé depuis longtemps, et que, par conséquent, l'état permanent est atteint.

La courbe I (*fig.* 8) représente le tableau précédent; les abscisses mesurent les valeurs de x et les ordonnées celles des déviations D. Si l'on prend pour abscisses les valeurs de t, on a une courbe très-peu différente de celle de la figure.

La même courbe représente les deux séries : on conclut de là que *la position de l'intervalle de dérivation dans le circuit n'a pas d'influence,* pourvu que cet intervalle soit toujours formé par le même fil rectiligne.

J'ai fait une autre série d'observations semblables aux précédentes, en fermant le circuit principal au milieu de la bobine, c'est-à-dire en plaçant les rhéophores x et y (*fig.* 6) en c et d, et réunissant les godets f, g par un gros fil de cuivre. Les autres circonstances ne changeant pas, j'ai obtenu les mêmes résultats : ainsi *la position du point de fermeture du circuit n'a pas d'influence.*

Le tableau II renferme des observations faites à l'aide d'un galvanomètre ordinaire, tel que celui qu'on emploie dans l'appareil de Melloni : les autres circonstances sont les mêmes que précédemment.

Les nombres inscrits dans les colonnes (1) et (2) confirment la conclusion déjà tirée, à savoir que la position de l'intervalle de dérivation n'a pas d'influence.

Dans la série rapportée à la colonne (3), le circuit dérivé contenait, outre le galvanomètre, un fil assez long pour que la déviation ne dépassât pas 20 degrés. On remarquera que les nombres des colonnes (2) et (3), qui se correspondent, sont dans un rapport sensiblement

constant : ce qui est une preuve de l'exactitude de la méthode.

Tableau II.

x	t	D, la dérivation étant		
		entre a et b	entre c et d	
		(1)	(2)	(3)
5 mm	10	//	55	//
10	21	75	//	46
15	31	//	130	//
20	42	163	//	88
25	52	//	180	//
30	62	195	//	124
35	72	//	200	//
40	83	//	//	138
50	104	222	215	163
60	125	//	//	168
70	147	250	260	180
90	190	280	272	175
110	234	285	280	//
130	278	290	275	//
150	322	300	280	//
170	367	300	280	//
190	412	295	295	175
210	458	300	295	//
230	504	295	290	//
250	550	300	300	//
	∞	//	//	195

On pouvait craindre que l'eau dans laquelle le fil de platine était immergé ne modifiât les potentiels aux extrémités de ce fil. On fit donc quelques expériences avec le fil entouré d'air; les résultats furent les mêmes qu'auparavant. Il vaut mieux que ce fil soit dans l'eau, pour qu'il ne s'échauffe pas lors du passage du courant, parce que cet échauffement croît avec le temps et change graduellement la résistance de l'intervalle de dérivation; mais il est

probable, d'après l'essai fait dans l'air, que cette influence est très-faible.

Les expériences suivantes ont été faites avec une lame de dérivation I (*fig.* 1) de $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur. La durée de la dérivation était ainsi réduite à $0^s,00005$, quantité 8 fois plus petite que celle des expériences précédentes. La pile était composée de 40 éléments de Bunsen; l'intervalle de dérivation était formé par le fil de platine, et le galvanomètre était à fil court. On indique dans le tableau II *bis* les déviations directement observées.

Tableau II *bis*.

x	t	D, la dérivation étant entre a et b	
mm			
1	2,1 ($0^s,00021$)	2,5	2,5
2	4,2	3,3	3,3
3	6,3	3,3	3,3
4	8,4	7,5	6,6
5	10,5	12,5	10,0
6	12,6	13,3	13,3
7	14,7	13,3	10,0
8	16,8	15,0	17,5
9	18,9	15,0	17,5
10	21,0	17,5	15,0
11	23,1	13,5	17,5
13	27,3	17,5	15,0
15	31,5	23,3	20,0
17	35,7	23,3	25,0
19	39,9	25,0	23,3
21	44,1	23,3	25,0
∞	∞	30,0	35,0

Les écarts dans une même expérience sont plus grands que précédemment, à cause de la petitesse du contact de dérivation. L'appareil est plus difficile à régler; il faut que toutes les pièces qui le composent soient parfaitement fixées; mais j'ai pu surmonter ces difficultés, et je crois

que l'on peut faire mieux encore et observer des dérivations n'ayant qu'une durée de $\frac{2}{1000000}$ ou $\frac{3}{1000000}$ de seconde. Il faudrait construire en fer les montants qui servent de guides au poids et les ajuster avec solidité le long d'une muraille. On pourrait donner à l'appareil une hauteur de 4 mètres et alors une lame de dérivation de $\frac{1}{4}$ de millimètre serait suffisante. Dans ces circonstances, le ressort d'acier qui touche la lame de dérivation doit être taillé en pointe tranchante, pour que son épaisseur ne prolonge pas d'une quantité notable la durée du contact.

L'ensemble des expériences que je viens de rapporter conduit à la proposition suivante dans les limites de mes observations, c'est-à-dire pour un contact de dérivation dont la durée a, pour limite inférieure, $\frac{1}{20000}$ de seconde

Première proposition. — *Lorsque l'intervalle de dérivation est rectiligne, la déviation du galvanomètre croît d'une manière continue, à mesure qu'on fait croître le temps compris entre la fermeture du circuit et le contact de dérivation. Cette déviation est une fonction du temps qui suit la même loi, quelles que soient, dans le circuit, la place de l'intervalle de dérivation et celle du point de fermeture.*

L'état variable n'a pas une durée déterminée, puisque la courbe des déviations marche vers une asymptote parallèle à l'axe des abscisses. Mais on voit sur cette courbe que la variation n'est guère notable à partir de $x = 120^{mm}$ (*fig.* 8); ce qui correspond à $t = 0^s,025$, dans les expériences rapportées sur les tableaux I et II.

J'ai fait un grand nombre d'expériences semblables aux précédentes, qui sont concordantes. Je me contenterai d'en indiquer encore une à cause des grandes dimensions que j'ai données à la bobine, afin d'accroître le plus possible la durée de la période variable.

La bobine employée était celle de 2900 mètres de fil; le circuit renfermait un fil de platine de même résistance,

plongé dans l'eau, et 40 éléments de Bunsen. L'intensité du courant permanent était 0,0224 avec l'unité adoptée; on se servait du galvanomètre à fil long. La disposition du circuit était celle de la *fig*. 6.

Tableau III.

x	t	D
5 mm	10(0s,0010)	"
15	31	4
25	52	10
35	72	10
45	93	16
55	114	14
65	136	16
75	158	16
85	180	20
105	222	26
125	266	26
145	311	27
165	357	32
185	402	34
225	494	44
265	586	41
	∞	59

La proposition précédente est encore vérifiée, mais la durée de la période variable est plus que quadruplée; je n'ai pu la suivre entièrement avec la disposition actuelle de mon appareil. Il suffit d'ailleurs de régler la hauteur de chute du poids pour qu'on puisse étudier une période variable de durée quelconque.

Je dois ajouter que la bobine de bois, sur laquelle était enroulé le fil de cuivre, était traversée par une tige de fer. La présence de ce fer augmentait évidemment la durée de la période variable; néanmoins, l'épaisseur du bois au fond de la gorge de la bobine étant de 11 centimètres, et le noyau

de fer n'ayant que 1 centimètre de diamètre, l'influence de son magnétisme ne saurait être considérable.

Seconde série. — L'intervalle de dérivation est enroulé en spirale. — La disposition du circuit est celle de la *fig.* 6, avec cette différence que l'intervalle de dérivation est formé par la moitié de la bobine *bc*, qui se trouve du côté du pôle positif [colonne (1) du tableau IV], ou bien par l'autre moitié *de* [colonne (2) du même tableau], ou enfin par toute la bobine *be* [colonne (3)]. Les autres circonstances sont les mêmes que dans les expériences du tableau I.

Tableau IV.

x	t	D, la dérivation étant		
		entre *b* et *c* (1)	entre *d* et *e* (2)	entre *b* et *e* (3)
mm "	"	47	"	"
5	10	154	"	367
10	21	144	159	305
15	31	126	"	259
20	42	113	106	235
30	62	94	89	"
40	83	79	72	150
50	104	68	65	"
60	125	64	58	122
70	147	56	49	"
80	169	54	47	"
90	190	51	46	"
100	212	49	"	90
110	234	48	43	"
120	256	47	"	"
130	278	46	42	"
150	322	"	40	"
170	367	"	43	"
190	412	"	40	"
	∞	46	40	90

Pour réaliser la première de ces trois dispositions, il faut

placer les rhéophores x', y' respectivement dans les godets b, c; pour réaliser la deuxième, on les placera dans les godets d, e; et enfin, pour la troisième, dans les godets b, e.

Les courbes qui représentent les colonnes (1) et (2) sont sensiblement identiques; celle de la colonne (1) est sur la *fig.* 8 (courbe II). Il résulte de là que *la place de l'intervalle de dérivation pris dans une même bobine n'a pas d'influence*.

J'ai obtenu la même courbe en fermant le circuit principal entre les godets e, d (*fig.* 6) au lieu de le fermer comme précédemment, entre les godets g, f; par conséquent, *la place du point de fermeture dans le circuit principal n'a pas d'influence*.

Voici maintenant d'autres observations faites avec le galvanomètre à fil court, dans les mêmes circonstances que celles du tableau II, sauf la place de la dérivation.

Tableau V.

x	t	D, la dérivation entre d et e
mm 10	21	230
20	42	172
30	62	110
40	83	98
50	104	85
60	125	77
70	147	70
90	190	61
190	412	50
	∞	55

En comparant ces résultats à ceux de la colonne (3) du tableau II, qui ont été obtenus dans les mêmes circonstances, avec cette différence que l'intervalle de dérivation

était un fil rectiligne de même résistance que le fil enroulé dont il est question ici, on remarque que l'on n'a pas les mêmes déviations dans les deux cas pour $t = \infty$, tandis que le galvanomètre à fil long donne des déviations égales (tableaux I et IV). Ce fait a été expliqué précédemment dans le paragraphe II.

Les expériences suivantes ont été faites avec la lame de dérivation de $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur, et la pile de 40 éléments, comme celle du tableau II *bis*. L'intervalle de dérivation comprenait la bobine entière de 450 mètres; l'intensité du courant était 0,031. Les colonnes (1) et (2) du tableau V *bis* renferment les observations directes faites avec le galvanomètre à fil court. Ce galvanomètre étant à deux fils distincts, on s'est servi d'un seul fil dans la colonne (1) et des deux fils réunis dans la colonne (2). Enfin la colonne (3) contient les observations faites avec le galvanomètre à fil long.

Tableau V *bis*.

x	t	D déviation observée. GALVANOMÈTRE à fil court. (1)		(2)		à fil long. (3)	
mm 0,5	1,0(0s,0001)	153	165	530	250	"	"
1,0	2,1	140	140	400	440	30	32
1,5	3,1	140	155	380	220	"	"
2,0	4,2	140	140	130	180	27	25
3,0	6,3	130	120	170	200	25	27
4,0	8,4	93	87	127	120	23	22
5,0	10,5	60	60	127	127	23	23
6,0	12,6	43	57	120	113	22	20
7,0	14,7	55	43	113	113	17	18
7,5	15,7	53	57			"	"
8,0	16,8	53	55			17	17
9,0	18,9	30	35			16	15
11,0	23,1	27	30			14	13
13,0	27,3	27	30			13	12
17,0	35,7	30	25			10	12
21,0	44,1	20	17			8	8
25,0	52,5	13	15			"	"
∞	∞	10	13			"	"

Les écarts dans une même expérience sont plus grands avec les deux fils du galvanomètre [colonne (2)], ce qui montre qu'il ne faut pas dépasser une vingtaine de degrés pour avoir de bons résultats ; mais ce qu'il importait de savoir, c'est si la longueur du fil du galvanomètre avait une influence sur la nature du phénomène. Aucune influence de ce genre ne s'est manifestée.

On conclut de l'ensemble des tableaux IV et V la proposition suivante :

Deuxième proposition. — Lorsque l'intervalle de déri-

vation est pris sur une bobine, la déviation du galvanomètre croît d'abord très-rapidement, atteint un maximum, puis décroît d'une manière continue, à mesure que l'on fait croître le temps compris entre la fermeture du circuit et le contact de dérivation. La loi de cette variation est la même, quelles que soient la place de la dérivation dans la bobine et celle du point de fermeture dans le circuit.

Les expériences que j'ai faites avec la bobine de 2900 mètres de fil vérifient encore cette proposition. En prenant ce fil pour intervalle de dérivation, et laissant les autres circonstances semblables à celle du tableau III, j'ai observé les déviations suivantes D.

Tableau VI.

x	t	D	x	t	D
mm			mm		
//	»	75	80	169	122
5	10	195	90	190	121
10	21	161	100	212	111
15	31	150	110	234	110
20	42	148	130	278	104
30	62	143	150	322	96
40	83	140	170	367	90
50	104	132	190	412	80
60	125	125		∞	56
70	147	126			

La période variable est, comme précédemment, considérablement augmentée.

On voit encore sur les tableaux IV et V, et aussi sur la *fig.* 8, que le temps pendant lequel la déviation est variable reste le même, quel que soit l'intervalle de dérivation, les autres circonstances ne changeant pas ; d'où l'on conclut :

Troisième proposition. — La durée de la période variable est la même quel que soit le mode de dérivation.

Cette proposition était d'ailleurs évidente; mais il n'est pas inutile de la mentionner à titre de preuve de l'exactitude de la méthode expérimentale adoptée.

Les nombres inscrits dans la colonne (3) du tableau IV sont sensiblement doubles de ceux qui leur correspondent dans les colonnes (1) et (2); par conséquent, lorsque l'intervalle de dérivation est pris dans une bobine, la déviation est proportionnelle à la longueur réduite de l'intervalle. Comme le même fait a lieu avec un intervalle rectiligne, on arrive à la proposition suivante, qu'il était facile de prévoir comme la précédente :

Quatrième proposition. — Lorsqu'on prend l'intervalle de dérivation entre deux points quelconques d'un même fil rectiligne ou d'une même bobine, la déviation est proportionnelle à la longueur réduite de l'intervalle de dérivation, toutes choses égales d'ailleurs.

3° *Influence du fer placé dans la bobine.* — Le tableau suivant comprend des expériences faites dans les conditions des tableaux I et IV, avec cette différence qu'il y avait dans la bobine un tube de fer ayant 5 millimètres d'épaisseur, 8 centimètres de diamètre, 42 centimètres de longueur.

Tableau VII.

x	t	D, l'intervalle de dérivation étant	
		entre c et d	entre d et e
mm 5	10	"	13
10	21	3	186
15	31	7	177
20	42	7	"
25	52	"	157
30	62	9	"
40	83	9	"
45	93	"	148
50	104	11	"
65	136	"	127
70	147	17	"
85	180	"	122
90	190	18	"
105	224	"	114
110	234	21	"
125	268	"	106
130	278	23	"
145	312	"	94
150	322	26	"
165	357	"	89
185	402	"	87
190	412	28	"
210	458	"	79
230	504	29	"
250	550	"	72
270	596	35	"
290	642	"	65
300	666	"	65
	∞	48	45

La conclusion des expériences inscrites dans ce tableau est la suivante :

Cinquième proposition. — L'influence du fer doux placé dans la bobine a pour unique effet d'augmenter considérablement la durée de la période variable de fermeture.

§ IV. — Variation du potentiel a la fermeture du circuit.

Considérons un circuit voltaïque dont le fil homogène présente des portions rectilignes et d'autres enroulées en spirales. Appelons V le potentiel en un point, dont x désigne la distance, comptée le long du fil, à un point quelconque du circuit. Les cinq conclusions expérimentales du paragraphe précédent sont rassemblées dans la proposition suivante :

Proposition générale. — Le coefficient différentiel $\frac{dV}{dx}$ *possède à chaque instant la même valeur moyenne aux différents points des portions rectilignes; cette valeur croît avec le temps d'une manière continue. Restant aussi le même à chaque instant aux divers points d'une même portion enroulée, dont les éléments sont partout soumis à des actions inductrices égales, cette valeur moyenne croît d'abord très-rapidement avec le temps, atteint un maximum et décroît, d'une manière continue, jusqu'à ce qu'elle ait la même valeur que dans les portions rectilignes; on est alors arrivé à l'état permanent.*

Représentation géométrique (*fig.* 9).—Représentons par la droite AB la longueur du circuit extrapolaire, et supposons que DE soit celle de la portion enroulée dans laquelle se produit l'extra-courant; enfin, supposons que le pôle négatif A communique avec le sol, et que BC mesure le potentiel moyen au pôle positif. Lorsque l'état permanent est atteint, le potentiel moyen, en un point quelconque du circuit d'abscisse $x =$ AF, est mesuré par l'ordonnée GF, le point G étant sur l'hypoténuse AC : c'est la loi de Ohm.

S'il s'agit de la période variable de fermeture, au lieu de l'hypoténuse AC, il faut prendre une ligne brisée AMNP

constituée de la manière suivante. Les parties AM, NP qui correspondent aux portions rectilignes du circuit sont parallèles; leur direction forme avec AB un angle dont la tangente mesure $\frac{dV}{dx}$. La partie MN correspond à la portion enroulée, et son inclinaison correspond à la valeur de $\frac{dV}{dx}$ qui caractérise cette portion. A mesure que le temps croît, depuis l'instant où le circuit a été fermé, les droites AM, NP se redressent graduellement en tendant vers la direction AC; la droite MN, d'abord très-peu inclinée, se redresse rapidement, puis s'abaisse graduellement en tendant, comme les précédentes, vers l'hypoténuse AC.

Les mouvements des points M, N, P sur leurs ordonnées peuvent se déduire de formules empiriques, liant $\frac{dV}{dx}$ et le temps t. Mes expériences permettent déjà d'essayer ce genre de recherches. Une théorie mathématique, analogue à celle de M. Kirchhoff, pourra guider dans le choix des formules. Ce savant a établi, sur les principes de l'électrostatique, des formules générales relatives à la période variable; mais il ne les a appliquées qu'au cas d'un fil rectiligne ([1]). Lorsque le cas d'un fil enroulé en spirale aura été traité, il sera intéressant de comparer les indications théoriques aux faits que j'ai observés.

La proposition qui précède est donnée comme le résumé de mes expériences. Il peut se faire que le potentiel oscille en chaque point; mais la loi d'oscillation devrait varier d'un point à l'autre du circuit; les courbes de la *fig.* 8 se transformeraient alors en lignes faiblement sinueuses, et la période d'oscillation serait, dans les conditions décrites, inférieure à $\frac{1}{20000}$ de seconde.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII; 1859. — *Œuvres* de Verdet, t. IV.

§ V. — Remarques sur la méthode des courants interrompus.

On a cherché à déduire les lois de l'état variable à la fermeture des observations faites sur les courants périodiquement interrompus. Imaginons que le circuit soit fermé n fois par seconde, chaque fois pendant le même temps t, et qu'il y ait un rhéomètre dans le circuit. Les effets du courant discontinu seront ceux d'un certain courant continu d'intensité I que le rhéomètre fera connaître.

L'effet produit pendant le temps t, à chaque fermeture, sera celui d'un certain courant continu d'intensité $q = \frac{I}{n}$ agissant pendant le temps T qui mesure la période.

La quantité q varie avec t; posons $i = \frac{dq}{dt}$; on aura

$$q = \int_0^t i\,dt\,;$$

i sera aussi en général une fonction du temps, que l'on peut calculer, quand on connaît diverses valeurs de q, correspondant à des valeurs données de t.

Ce genre de calcul a été fait par M. Blaserna (1). L'exactitude des résultats dépend de la précision avec laquelle les valeurs de q ont été obtenues. On voit dans l'extrait cité de son Mémoire (p. 506, *fig.* 8) la courbe légèrement sinueuse des valeurs de q et la courbe très-sinueuse des valeurs de i qui résultent du calcul.

Jusqu'alors on avait admis une courbure continue pour la ligne des valeurs de q, attribuant aux erreurs d'expérience les légers écarts des points observés. J'ai fait beaucoup d'expériences analogues à celles de M. Blaserna, sans avoir

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 502; 1871. — *Journal des Sciences naturelles de Palerme*, t. VI; 1870.

réussi à tracer des courbes aussi précises qu'il le faudrait; car il importe de remarquer que le plus petit changement dans les valeurs de q introduites dans le calcul occasionne un très-grand changement dans les valeurs de i. J'admettrai volontiers que mon appareil était mal disposé, ou bien que je n'ai pas opéré dans les mêmes conditions que M. Blaserna, ayant toujours des courants beaucoup plus intenses que les siens. C'est surtout avec ces forts courants que sa méthode est difficile à appliquer parce que l'étincelle de rupture altère les contacts.

Mais, sans insister sur les difficultés de l'expérimentation, cherchons comment on passera de la loi des i à celle de la période variable de fermeture.

On a admis que le coefficient différentiel $i = \frac{dq}{dt}$ est égal à l'intensité du courant à l'époque t, pendant la période variable de fermeture. Précisons le sens de cette quantité.

Pour cela, considérons une section normale ω du conducteur, à la distance x d'un point arbitraire du circuit, comptée le long de ce circuit. L'élément dx est à l'époque t le lieu d'un courant qu'on regarde comme constant dans le temps dt. Si tous les éléments du circuit étaient dans le même état, et si cet état se maintenait, l'intensité y, mesurée au rhéomètre, serait justement l'intensité du courant au point ω et à l'époque t.

Cela posé, si tous les éléments du circuit sont supposés à chaque instant dans le même état de courant, on a exactement

$$q = \int_0^t y\,dt,$$

et par conséquent $y = i$.

Mais, si cette condition n'est pas satisfaite, y est une fonction de x et de t, et la valeur de q ne dépendant pas de ces deux variables, par définition, on ne peut admettre qu'elle

soit égale à $\int_0^t y dt$. Ainsi la quantité $i = \frac{dq}{dt}$ n'a plus la signification qu'on lui attribue ordinairement ; c'est une sorte d'état moyen de la portion du circuit formée par le galvanomètre, sans qu'on puisse rien en déduire au sujet de l'état réel des diverses parties élémentaires du circuit.

En outre, la quantité $q = \frac{1}{n}$ est la somme de deux effets, à savoir celui qui s'accomplit pendant la période variable de fermeture et celui qui s'accomplit à partir du moment où commence l'étincelle d'interruption ; celle-ci se comporte comme une portion de circuit de résistance croissant très-rapidement.

En résumé, pour que l'on puisse représenter la période variable de fermeture par la courbe des i, calculée par la méthode de M. Blaserna, il faut faire deux hypothèses :

1° L'intensité du courant suit la même loi en tous les points du circuit.

2° L'effet produit à l'ouverture du circuit est négligeable.

La première de ces hypothèses n'est pas conforme aux expériences que je viens de décrire dans ce travail.

En effet, soit V le potentiel de l'électricité du circuit en un point de la section ω ; on peut admettre, d'après les lois de Ohm sur l'état permanent, que l'intensité au point considéré est

$$y = K\omega \frac{dV}{dx},$$

K étant un coefficient qui dépend de la nature du conducteur. Si les diverses portions du circuit sont telles que $K\omega$ ait une valeur constante, l'intensité y est mesurée simplement par $\frac{dV}{dx}$. Or nous avons vu que cette quantité dépend de x et de t. L'intensité varie donc aux divers points du circuit, et la méthode de calcul employée par M. Blaserna ne

prouve pas que *l'intensité du courant croisse et décroisse alternativement dans toute l'étendue du circuit avant de devenir constante,* quand on donne au mot *intensité* la signification usitée. Il me semble que ses résultats représentent seulement un phénomène local s'accomplissant dans les spires du galvanomètre et qu'on ne peut en déduire ce qui se passe dans le reste du circuit.

Quant à la seconde hypothèse, les faits que j'ai récemment observés relativement à la constitution de l'étincelle de rupture ne permettent guère de regarder comme négligeable l'effet produit à l'ouverture du circuit, au moins quand il s'agit de courants intenses.

L'étincelle dite d'*extra-courant* est composée de filets lumineux qui jaillissent successivement entre les électrodes, au point de rupture. J'avais observé ce fait dès 1865 (1); je l'ai vérifié de nouveau à l'aide de l'appareil qui m'a servi à étudier les étincelles composées (2). La durée de cette étincelle est d'une grandeur comparable à celle de la période variable de fermeture.

Il pourrait pourtant se faire que l'effet produit à la rupture du circuit fût statique, au moins en partie, et qu'il modifiât très-peu le courant discontinu. Je pense que, dans tout phénomène d'induction, il y a deux opérations successives, à savoir une production d'électricité libre, qui serait l'effet statique, et une décharge de cette électricité, qui serait l'effet dynamique. L'étincelle composée de rupture serait le résultat de la décharge de l'électricité développée pendant l'induction, et serait un effet local pouvant prendre la forme oscillatoire, sans qu'il y eût lieu d'attribuer le même caractère à l'état du circuit pendant la charge.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII. — *Recherches sur les courants interrompus.*

(2) *Journal de Physique*, juillet 1873. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 7 avril 1873.

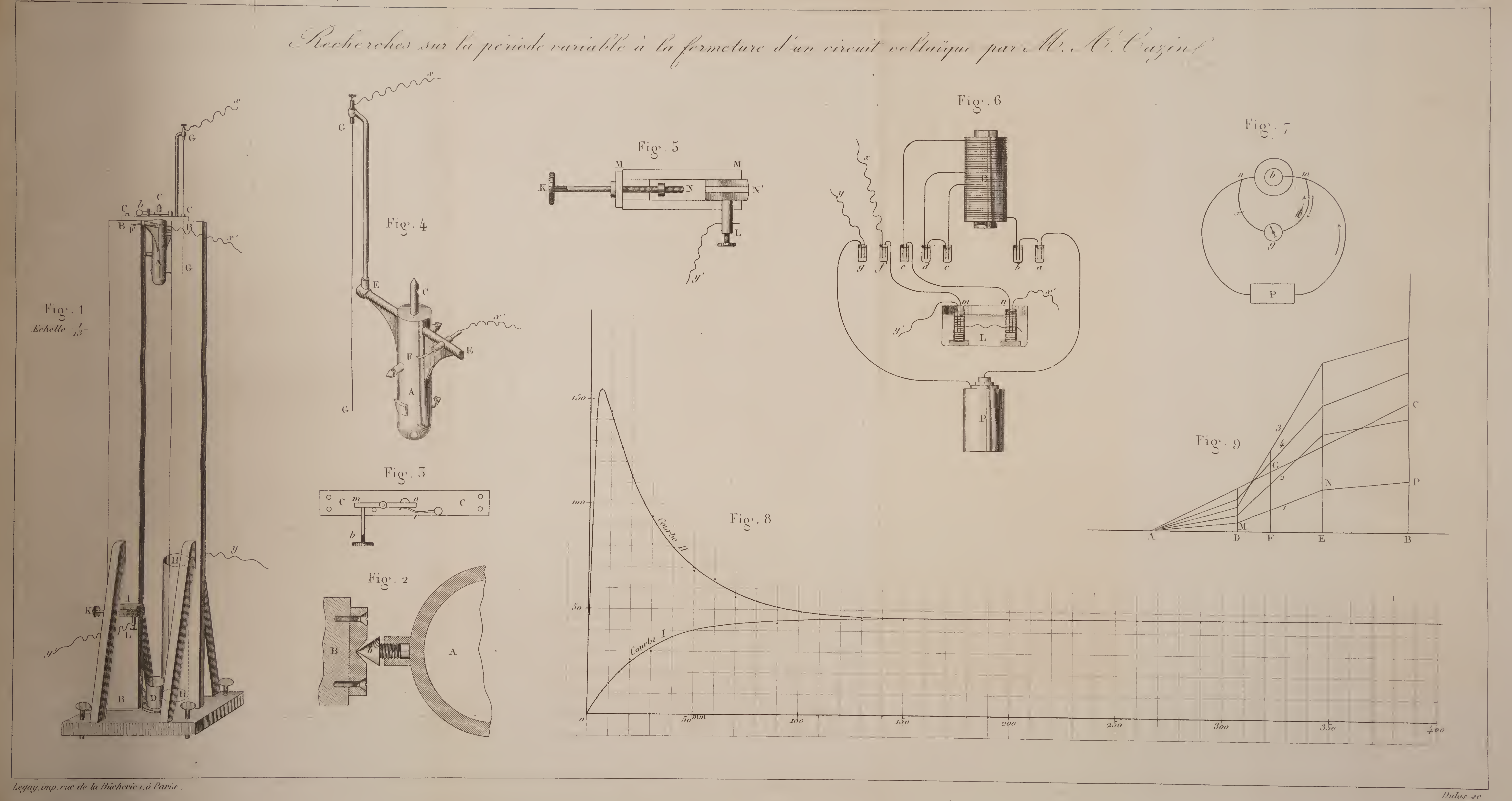
La méthode de M. Helmholtz repose sur les deux hypothèses énoncées; d'une part, ses expériences donnent des valeurs approchées de la quantité $q = \frac{1}{n}$; d'autre part, une formule théorique, fondée sur une troisième hypothèse relative à la fonction i, donne une expression de la même quantité que l'on compare à la précédente. J'ai moi-même fait usage d'un procédé analogue, quant au principe, dans le travail sur les *courants interrompus*, cité plus haut. L'accord est assez satisfaisant entre l'expérience et la théorie; mais cette formule théorique n'explique ni les faits nouveaux que je viens de décrire, ni ceux que M. Blaserna a déduits de ses expériences.

J'espère que mes expériences, quelque imparfaites qu'elles soient, ne seront pas sans utilité, et que la discussion à laquelle elles peuvent donner lieu facilitera l'établissement d'une bonne théorie de l'état variable.

Déjà, après la publication de mes premiers résultats dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, M. Blaserna a objecté à mes conclusions le défaut de sensibilité de mon appareil, la durée du contact de dérivation étant alors de $0^s,0004$. J'ai fait depuis cette époque de nouvelles expériences avec une durée 8 fois moindre, sans que les résultats aient changé. Les oscillations décrites par le savant italien ont une période supérieure à $0^s,0001$, c'est-à-dire double de la durée de mon contact. Je suis donc en désaccord avec lui; mais ce désaccord n'est peut-être qu'apparent, car les conditions où nous avons opéré sont bien différentes. On ne peut guère déduire en ce moment de ses conclusions ce qui se passe dans les cas que j'ai examinés, ni des miennes ce qui se passe dans une portion de courant interrompu.

La méthode que je propose me paraît susceptible d'une sensibilité plus grande encore que celle que j'ai pu donner à mon appareil d'essai. Avec une hauteur de 4 mètres,

Recherches sur la période variable à la fermeture d'un circuit voltaïque par M. A. Cazin.



Legay, imp. rue de la Bûcherie 1, à Paris.
Dulos sc.

en laissant à la lame une épaisseur de $\frac{1}{4}$ de millimètre, on aurait une durée de dérivation de $0^c,000025$ et le galvanomètre indiquerait encore la marche du phénomène. Il est vrai que l'appareil sera plus difficile à régler; mais s'il s'agit simplement d'expériences qualitatives, n'exigeant pas des valeurs numériques exactes, cet appareil peut encore donner d'utiles indications. Je pense d'ailleurs que, s'il y a réellement oscillation avec une période inférieure à $\frac{1}{40000}$ de seconde, ni la méthode de M. Blaserna, ni la mienne ne peuvent fournir des résultats concluants, et qu'il est nécessaire de recourir à d'autres procédés.

Quelle que soit la solution future de cette importante question, mon appareil est très-commode pour mesurer la *durée totale* de la période variable de fermeture. C'est dans ce but particulier que je l'ai construit et j'espère qu'il pourra rendre quelques services aux physiciens qui s'occupent de ce genre de recherches.

Post-scriptum. — Depuis que ce Mémoire a été livré à l'impression, M. Blaserna a présenté une objection aux expériences que j'ai faites avec la lame de dérivation de $\frac{1}{4}$ de millimètre. Il pense que la durée du contact de dérivation est, avec cette lame, *cinq fois* plus grande que celle que j'ai évaluée (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 2 février 1874). Les détails que j'ai donnés dans le § III montrent combien cette objection est exagérée. Le ressort est terminé, du côté où il doit établir le contact, par un tranchant qui n'a pas d'épaisseur appréciable, et dont la longueur n'a pas plus de $\frac{1}{2}$ millimètre; en outre la lame fixe présente sa tranche sur la surface du caoutchouc durci, sans la dépasser. La dérivation est donc établie par le contact d'une arête horizontale très-étroite, et d'épaisseur négligeable, avec la lame fixe.

DES GAZ DU SANG.

EXPÉRIENCES PHYSIOLOGIQUES SUR LES CIRCONSTANCES QUI EN FONT VARIER LA PROPORTION DANS LE SYSTÈME ARTÉRIEL;

PAR M. LE Dr MATHIEU, Médecin-Major, Agrégé libre du Val-de-Grâce, et M. V. URBAIN, Ingénieur des Arts et Manufactures, Répétiteur à l'École Centrale.

DEUXIÈME PARTIE [SUITE (1)].

V. — INFLUENCE DES VARIATIONS DE LA CHALEUR ANIMALE SUR LES GAZ DU SANG ARTÉRIEL.

Antagonisme entre l'endosmose pulmonaire et la fréquence des respirations. — Influence de la température du corps sur l'intensité des combustions. — Les gaz du sang dans la mort par refroidissement ou par la chaleur.

Les analyses des gaz absorbés et éliminés par la respiration ont démontré que les échanges qui constituent la vie s'accroissent, chez les animaux à sang froid, lorsque leur température propre s'élève, se ralentissent, au contraire, lorsque celle-ci vient à baisser. On devait songer à rattacher ces oscillations, en rapport avec l'intensité des combustions organiques, à la présence d'une plus ou moins forte proportion d'oxygène dans le sang artériel, suivant le sens des variations de la chaleur animale. Pour le vérifier par l'analyse des gaz, il était difficile d'avoir recours à des animaux à température variable; aussi nous avons cherché à déterminer l'influence de la chaleur animale, en élevant ou en abaissant artificiellement la température propre de vertébrés à sang chaud.

---

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 5; 1873.

1° *Influence de la chaleur animale sur les gaz du sang artériel.*

En faisant varier le degré de la chaleur propre, dans des limites compatibles avec l'existence, nous avons constaté qu'à une température du corps inférieure à la température normale correspond un sang artériel renfermant moins d'oxygène, et qu'à une température supérieure correspond un sang artériel plus oxygéné.

Effets du refroidissement du corps sur les gaz du sang artériel (1).

Expérience du 10 *septembre* 1871.

	Temp. rect. 31° Resp. 12. Puls. 100.	Temp. rect. 28°. Resp. 10. Puls. 88.	Temp. rect 20°. Resp. 8. Puls. 32.
O...........	20,23	14,65	13,58
Az..........	2,02	2,25	2,21
CO^2.........	50,00	54,18	62,26

Effets de l'élévation de la chaleur animale sur les gaz du sang artériel.

Expérience du 13 *août* 1871.

	État normal. Temp. rect., 39°,6. Resp., 29.	Insolation. Temp. rect., 40°,4. Resp., 130.	État normal. Temp. rect., 41°. Resp., 200.	Insolation. Temp. rect., 42°,2. Resp., 300.
O	17,00	18,35	20,70	25,00
Az....	1,98	2,00	2,49	2,33
CO^2...	49,30	43,95	38,14	17,85

D'après ces tableaux, la proportion d'oxygène va diminuant avec la chaleur animale. On doit remarquer qu'un

(1) Le refroidissement du chien, qui a servi pour cette expérience, a été obtenu par une immersion prolongée de l'animal dans un bain froid; l'élévation de la chaleur animale a été obtenue par l'exposition de la partie antérieure de son corps au rayonnement d'un foyer de chaleur.

refroidissement très-considérable de l'animal n'a pas plus d'effet qu'un refroidissement de quelques degrés. La proportion d'oxygène renfermé dans le sang artériel atteint assez rapidement une limite au delà de laquelle il ne se produit plus de diminution. La respiration, cependant, continue à se ralentir à mesure que la température s'abaisse ; il existe par conséquent un obstacle à la désoxygénation du sang artériel chez les animaux refroidis. Un effet du même genre s'observe si l'on élève artificiellement la température d'un chien. La quantité d'oxygène, contenue dans son sang artériel, croît un certain temps avec la chaleur animale, comme le démontre le tableau précédent; mais, au delà de 43 degrés, cet accroissement cesse de se produire, sans qu'on puisse encore invoquer le ralentissement de la respiration ou une altération du sang. Nous aurons à examiner quel est l'acte modérateur qui intervient dans des conditions aussi opposées.

Les variations dans la quantité d'oxygène que renferme le sang des artères, suivant le degré de la chaleur animale, pouvaient dépendre non-seulement du rhythme respiratoire, mais encore des globules du sang. Car, de même que la respiration est accélérée ou ralentie, sous l'influence des changements de la température propre, la propriété spéciale des globules rouges pouvait être exaltée ou amoindrie par l'élévation ou par l'abaissement de la chaleur du corps.

Afin d'élucider cette question, nous avons fait quelques expériences sur du sang défibriné et rapidement désoxygéné par un courant d'hydrogène. Deux portions du sang ainsi obtenu ont été portées, l'une à la température de 38 degrés, l'autre à une température inférieure. Puis un courant d'air, au même degré, a traversé les deux liquides pendant le même temps. L'analyse des gaz dissous indique la présence d'une plus forte proportion d'oxygène dans le sang dont la température est moins élevée.

Sang désoxygéné par un courant d'hydrogène,
traversé pendant 3 minutes par un courant d'air à 15 degrés.

	Maintenu à 10°.	Porté à 38°.
O	13,00	11,50
Az	2,50	2,50
CO^2	30,00	25,50

Sang désoxygéné par un courant d'hydrogène
traversé pendant 5 minutes par de l'air à 20 degrés.

	Porté à 38°.	Porté à 20°.
O	13,95	14,60
Az	2,43	2,46
CO^2	14,57	14,85

Ainsi on doit admettre que le liquide sanguin absorbe plus d'oxygène lorsqu'il est refroidi que lorsqu'il est échauffé, contrairement à ce qui s'observe chez les êtres vivants. Comme conséquence, les globules rouges n'interviendraient pas activement pour fixer plus ou moins d'oxygène, pendant la vie, suivant la température du corps. La propriété fonctionnelle de ces organismes cellulaires ne serait ni diminuée par le froid, ni augmentée par la chaleur; par eux-mêmes ils seraient impuissants à produire les changements de composition accusés par les analyses. Les modifications imprimées aux gaz du sang artériel par les variations de la chaleur animale sont donc sous la dépendance exclusive des mouvements respiratoires. La respiration, en effet, s'accélère énormément lorsque la température du corps s'élève, ce qui implique la présence d'une plus forte proportion d'oxygène dans le sang venu des poumons, tandis que, la température propre s'abaissant, la respiration devient languissante, et l'absorption du même gaz est moins prononcée. L'effet physiologique de la respiration serait seulement contre-balancé par diverses influences physiques, dont l'action se superposerait.

On peut rapprocher effectivement les expériences du

tableau précédent de celles que nous avons réalisées, en faisant passer de l'air, à différentes températures, au travers de sang désoxygéné, maintenu à une température constante [1]. Dans les unes comme dans les autres, la quantité d'oxygène fixé est plus forte lorsqu'on fait intervenir une cause de refroidissement; moins forte si l'air ou le sang est relativement échauffé. Pendant la vie, des faits analogues ne peuvent se produire que par l'intermédiaire de l'endosmose pulmonaire; mais nous avons vu, en étudiant ce sujet, que l'endosmose d'un gaz au travers d'une membrane animale humide donne des résultats tout à fait conformes aux précédents.

Le phénomène physique de l'endosmose, basé sur la solubilité des gaz, variable avec la température, aurait donc un effet constant, à savoir l'absorption d'une plus grande quantité d'oxygène, lorsque l'air ou le sang se refroidit, et inversement, la présence d'une moindre proportion d'oxygène dans le sang artériel, si la température de l'air ou du corps vient à augmenter. Ceci admis, l'accélération de la respiration lorsque la chaleur animale augmente, son ralentissement lorsqu'elle diminue, produiraient une absorption d'oxygène, qui n'aurait d'autre limite que l'influence de l'endosmose gazeuse s'exerçant en sens contraire.

Un antagonisme existerait chez les animaux entre le rhythme respiratoire et l'endosmose pulmonaire; seulement l'équilibre entre les deux phénomènes serait plus ou moins parfait. Plus active par le froid, l'endosmose tend à introduire plus d'oxygène dans le liquide sanguin; ralentie par le refroidissement du corps, la respiration, au contraire, tend à diminuer la quantité qu'en dissoudra le sang. Si la température propre vient à varier dans cer-

---

(1) *Voir* Première Partie. — *Influence de la température extérieure.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 31; 1873.)

taines limites, l'influence de la respiration prédomine ; et, dans le sang artériel, la proportion d'oxygène diminue ou augmente, avec la rareté ou la fréquence des respirations, et parallèlement au degré de la chaleur animale. Cette double intervention permet de comprendre pourquoi le sang artériel ne dépasse pas un certain degré d'oxygénation, alors que le nombre des respirations suit une progression croissante ou décroissante, en rapport avec les variations de la température animale.

Les recherches de Davy [1] et de M. Brown-Sequard [2] démontrent qu'il peut survenir quelques oscillations de température chez l'homme, suivant les climats et les saisons. Ces différences résulteraient encore de modifications dans le rhythme respiratoire, sous l'influence thermique du milieu ambiant; mais elles sont exceptionnelles et ne s'observent que dans le cas de changements brusques de latitude. Dans les pays tempérés, la chaleur animale des vertébrés à sang chaud ne subit pas de variations bien sensibles : la fréquence de leur respiration est très-peu modifiée par les changements de saison; aussi l'influence de cette dernière ne parvient pas à neutraliser celle de l'endosmose, qui devient prépondérante et produit en été et en hiver, chez les animaux à température constante, le résultat inverse de celui que nous signalons chez les animaux dont la température est soumise à des variations.

La quantité d'acide carbonique que renferme le sang des artères varie également avec la chaleur animale. Sous l'influence d'un abaissement de la température propre, la proportion de ce gaz augmente considérablement dans le sang artériel; inversement, après une élévation de la chaleur animale, on voit le volume d'acide carbonique, con-

---

(1) Davy, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIII, p. 181.

(2) B. Sequard, *Influence des changements de climat.* (*Journal de Physiologie*, t. II, p. 549; 1859.)

tenu dans le sang rouge, diminuer d'une manière rapide. Le refroidissement du sang et la rareté des respirations d'une part, l'accélération de la respiration et la température élevée du liquide sanguin de l'autre, peuvent rendre compte de ce résultat.

2° *Influence de la chaleur animale sur les gaz du sang veineux.*

Les analyses des gaz du sang veineux, pratiquées parallèlement à celles du sang artériel, montrent que la chaleur, pénétrant un organisme vivant, exalte les propriétés des tissus; en d'autres termes, et pour rester dans les données de nos expériences, les combustions intimes, mesurées par la quantité d'oxygène disparu dans le sang veineux, augmentent lorsque la chaleur animale s'élève, diminuent lorsque celle-ci s'abaisse, même chez des chiens dont on fait varier artificiellement la température.

Analyses du sang veineux dans le cas d'élévation de la température du corps.

Expérience du 12 *juin* 1870.

	État normal.	État normal.	Insolation.	1 ½ heure après
	Temp. rect., 39°, 2. Resp., 16.	Temp. rect , 39°. Resp., 18.	Temp. rect., 41°, 4. Resp., 200.	Temp. rect., 39°, 6. Resp., 24.
	Sang artériel.	Sang veineux.	Sang veineux.	Sang veineux.
O............	17,25	9,90	2,00	4,25
Az............	2,50	2,25	2,00	2,25
CO^2...........	52,75	54,75	39,00	73,75
Oxygène brûlé,	7,35		15,25	

Analyses de sang veineux dans le cas de refroidissement du corps.

Expérience du 10 *septembre* 1871.

État normal.

	Puls., 150. Resp., 28.	Temp. rect., 39°,6. Resp., 25.
	Sang artériel.	Sang veineux.
O	18,14	8,23
Az...................	2,45	2,23
CO^2...................	50,00	59,76

Oxygène disparu, 9,91

Refroidissement.

	Temp. rect., 28°. Resp., 10. Puls., 88.	Temp. rect., 24°,6. Resp., 6. Puls., 70.
	Sang artériel.	Sang veineux.
O	14,65	5,35
Az...................	2,25	2,72
CO^2...................	34,18	59,30

Oxygène disparu, 9,30

Sang à la mort par refroidissement.

	Temp. rect., 20°. Resp., 8. Puls., 32.	Temp. rect., 20°. Resp., 8. Puls., 32.
	Sang artériel.	Sang veineux.
O	13,58	7,86
Az...................	2,21	2,55
CO^2...................	62,26	61,17

Oxygène disparu, 5,72

La comparaison des chiffres du premier tableau conduit à une remarque intéressante. Lorsque la température

propre d'un animal augmente, la proportion d'acide carbonique décroît, dans son sang veineux, en même temps que la quantité d'oxygène; mais une heure après l'expérience, alors que le sujet est revenu à sa température normale, on y constate la présence d'une proportion considérable de ce gaz. N'est-ce pas là une preuve nouvelle que l'oxygène, disparu dans les capillaires, ne se transforme pas directement en acide carbonique, mais est fixé d'abord pour former des produits plus complexes, dont l'une des transformations ultimes est l'acide carbonique qui apparaît tardivement dans le sang ? En nous occupant des effets du travail musculaire sur les gaz en circulation, nous verrons encore la quantité d'acide carbonique s'accroître dans le liquide sanguin, un certain temps seulement après l'exercice. Or, sous l'influence de la chaleur ou du travail, cet accroissement est précédé de l'acidité du tissu musculaire. La réaction acide ne tend à disparaître qu'au moment où l'acide carbonique apparaît en proportion anormale dans le sang veineux.

Dans ces analyses, les combustions ont été déterminées en faisant la différence entre les quantités d'oxygène renfermées dans le sang artériel et le sang veineux. Les chiffres placés au-dessous de chaque analyse, dans le tableau précédent, sont les résultats de ce calcul. On voit que les oxydations diminuent à mesure que le refroidissement du corps est plus prononcé; à une température incompatible avec la prolongation de l'existence, les combustions intimes sont singulièrement réduites, surtout si l'on tient compte de la lenteur extrême de la circulation.

Il ne faut pas oublier, en effet, que la rapidité de la circulation est un élément qu'on ne saurait négliger lorsqu'il s'agit d'évaluer l'intensité des combustions organiques. On sait qu'une circulation complète a lieu en 27 battements du cœur; connaissant le nombre des pulsations qui se produisent en une minute, il devient facile de

calculer la quantité d'oxygène brûlée pendant cette unité de temps. A l'état normal, d'après l'expérience du 10 septembre, 100 centimètres cubes de sang perdent dans les capillaires, en un circuit complet ou en 27 pulsations, $9^{cc},91$ d'oxygène; par conséquent, en 150 pulsations ou en une minute, ils perdront $\frac{9{,}91 \times 150}{27} = 55^{cc},05$ d'oxygène. Le même calcul, appliqué aux expériences suivantes du même tableau, relatives à l'influence d'un abaissement de température, donne des combustions représentées par $27^{cc},21$ et $6^{cc},78$.

Ainsi l'activité des échanges est subordonnée à la chaleur individuelle : *les tissus vivants brûlent davantage lorsque la température du sang s'élève, ils brûlent moins si elle vient à baisser,* même chez les vertébrés à sang chaud. Cette proposition concorde avec les résultats obtenus par tous les physiologistes sur les espèces animales inférieures. L'exactitude du procédé indirect auquel nous avons eu recours, dans cet ordre de recherches, est donc réelle.

Dans le cours de nos expériences sur l'influence des variations de la chaleur animale, nous avons déterminé souvent la mort des animaux sur lesquels nous expérimentions. Voici le résumé succinct de nos observations à ce sujet.

1° *De la mort par le froid.*

Les expériences que nous venons de rapporter démontrent que les effets généraux du froid se produisent avec intensité au moment du sommeil léthargique causé par le refroidissement du corps. Les phénomènes se succèdent alors dans un ordre fort régulier. D'un côté, le sang artériel, quoique moins oxygéné, reste artérialisé suffisamment tant que la respiration persiste, quel que soit le degré de refroidissement du corps. Il existe même une limite à la

diminution de l'oxygène dans le sang des artères, malgré le ralentissement progressif de la respiration. Par conséquent, l'asphyxie par défaut d'oxygène est à peu près inadmissible comme cause de la mort. L'afflux au cerveau d'un sang moins oxygéné expliquerait seulement l'état léthargique qui se produit et qui, nous le verrons, est tout à fait comparable au sommeil physiologique, à l'intensité près.

Les analyses du sang veineux, d'un autre côté, démontrent que la consommation de l'oxygène tend à décroître, à mesure que la température propre s'abaisse. Il arrive un moment où les oxydations intimes ne se produisant plus pour ainsi dire, le sang veineux se rapproche du sang artériel comme composition (expérience du 10 septembre 1871). Du reste, la couleur vermeille du sang des gros vaisseaux, à la suite d'un refroidissement extrême, avait déjà attiré l'attention des observateurs ([1]).

La diminution très-prononcée des combustions, sous l'influence du refroidissement du corps et de la gêne circulatoire qui l'accompagne, peut être considérée comme la cause de l'insensibilité et de l'inertie des animaux saisis par le froid. Le refroidissement gagne de la périphérie au centre ; quelques degrés de moins dans la chaleur centrale peuvent rendre insuffisants les échanges nécessaires à la vie et déterminer la mort. Cette manière de concevoir l'action du froid sur l'organisme oppose presque complétement la mort par refroidissement à la mort par la chaleur, car, après une forte élévation de la température animale, l'exagération des combustions entraîne, à un moment donné, la rigidité musculaire et l'arrêt du cœur. Cependant on admet généralement avec Larrey ([2]) que la paralysie

---

([1]) Ogston, *Autopsie de mort par le froid.* (*Journal de Physiologie*, t. V, p. 633; 1862.)

([2]) Larrey, *Clinique chirurgicale*, t. III, p. 529.

du cœur est la conséquence ultime des effets généraux du froid. Aussi, en dehors de la diminution des échanges et du ralentissement des fonctions, nous avons cherché s'il n'existait pas quelque cause capable de déterminer cette suspension des mouvements cardiaques. Nous croyons l'avoir trouvée dans la quantité d'acide carbonique qui s'accumule dans le sang artériel et le transforme, jusqu'à un certain point, en sang veineux.

On peut remarquer, en effet, dans les analyses des gaz du sang artériel pratiquées sur des animaux refroidis, que la proportion d'acide carbonique est généralement très-considérable. Par suite de la rareté des respirations et de la température basse du sang, l'élimination de cet acide est gênée, en même temps que sa solubilité devient plus grande; de là il résulte une accumulation en contradiction avec le ralentissement des combustions, mais très-caractéristique. Nous pensons que la cessation des battements du cœur, dans la mort par le froid, se rattache spécialement à la présence de cet excès d'acide carbonique dans le sang artériel, excès dont la conséquence serait la paralysie définitive du ventricule gauche, par stimulation anormale des filets nerveux des pneumogastriques qui l'animent.

2° *De la mort par la chaleur.*

Nous avons vu que le sang artériel renferme plus d'oxygène qu'à l'état normal, lorsque la température propre d'un vertébré dépasse une certaine moyenne. Il faut remarquer, cependant, que cet accroissement n'est pas indéfini; à la période d'accélération de la respiration et de la circulation, vers 44 degrés, succède une période de collapsus; la respiration devient rare, le cœur bat faiblement et la mort survient, quoi qu'on fasse pour y soustraire l'animal; mais, malgré cette phase ultime, les animaux qui périssent par la chaleur ne meurent pas faute

d'oxygène, puisque ce gaz se rencontre en abondance dans le sang artériel tant qu'il reste quelques chances de survie. D'autre part, les analyses du sang veineux, alors que la température animale s'accroît, indiquent une consommation d'oxygène de plus en plus prononcée; à la mort, le sang du cœur, c'est-à-dire le sang veineux, ne renferme généralement que fort peu d'oxygène, comme l'a indiqué M. Vallin dans ses *Recherches sur l'insolation* (1).

Analyses du sang du cœur droit, dans diverses formes de mort par la chaleur.

	Expériences des			
	29 juin 1871. Mort par arrêt du cœur. Temp. rect., 45°.	12 juin 1870. Par arrêt respiratoire. Temp. rect., 41°.	24 septembre 1871. Par arrêt respiratoire. Temp. rect., 42°.	17 mars 1870 Mort consécutive. Temp. rect., 34°.
O	0,46	0,25	0,71	3,34
Az	1,76	2,67	2,31	2,25
CO^2	35,35	44,45	45,48	61,38

L'oxygène du sang artériel, dans ces conditions, est employé à produire des composés acides qui se retrouvent dans la chair musculaire. La formation de ces produits d'oxydation peut être considérée comme la cause de la rigidité qui envahit si promptement le corps des animaux soumis à une élévation de température. Nous avons vérifié que dans le vide, en l'absence d'oxygène, la substance des muscles ne devient pas acide et ne se coagule pas, même à une température de 50 degrés. L'intervention de l'oxygène et sa fixation par les tissus paraissent indispensables à la production de ces phénomènes d'acidité et de coagulation du suc musculaire. Par conséquent, on doit rattacher aux

(1) VALLIN, *Recherches expérimentales sur l'insolation.* (*Archives générales de Médecine*, p. 140-148; 1870).

oxydations énormes qui précèdent la mort, d'un côté l'acidité des muscles, de l'autre la coagulation de la syntonine ou myosine, et par suite la rigidité qui débute même pendant la vie.

Comme seconde particularité de l'action de la chaleur sur l'organisme, les acides accumulés dans les muscles accusent leur présence dans le sang lui-même, qui perd son alcalinité ou devient faiblement acide. La réaction est assez nette sur le papier de tournesol si on le mouille avec le sérum provenant de ce sang. Ce passage des substances acides dans le sang n'a été constaté qu'après la mort.

M. Cl. Bernard [1] a reconnu depuis longtemps que le mécanisme de la mort par la chaleur consiste dans l'arrêt brusque des mouvements du cœur dont les fibres musculaires deviennent rigides. Ce résultat est la conséquence de l'action continue et modérée de la chaleur sur les animaux; mais, si l'on interrompt par instant l'application du calorique et surtout si on l'exagère, la rigidité du ventricule gauche n'est pas toujours le premier phénomène qui s'observe.

Dans plusieurs expériences, nous avons trouvé le cœur et le diaphragme parfaitement souples, immédiatement après la mort par la chaleur. Cette circonstance s'est présentée chaque fois que nous avons voulu répéter les saignées et élever à nouveau la température de l'animal sur lequel nous expérimentions. Les muscles du thorax et de l'abdomen, soumis directement à l'influence d'une température élevée, se coagulent les premiers et forment en quelque sorte une cuirasse rigide qui immobilise les côtes et amène la mort par arrêt mécanique de la respiration, avant que la température rectale n'atteigne 45 degrés et avant que la coagulation des muscles car-

---

(1) Cl. Bernard, *Influence de la chaleur sur les animaux*. (*Revue scientifique*, 2e série, t. I, p. 138; 1871).

diaques se produise. Dans ce cas, à l'appauvrissement du sang en oxygène par absorption interstitielle se joint la désartérialisation par asphyxie. Aussi, au moment de la mort, on ne retrouve pour ainsi dire plus d'oxygène dans le sang du cœur. (Expériences du 12 juin 1870 et du 24 septembre 1871.)

Enfin, lorsqu'un animal a pu reprendre sa température normale, après une élévation de plusieurs degrés (43 degrés environ), on a constaté qu'elle s'abaissait de plus en plus et descendait au-dessous de la moyenne. De l'acide carbonique s'accumule alors dans le sang artériel et la mort survient dans la soirée ou dans la nuit suivante avec toutes les apparences de la mort par refroidissement. (Expérience du 17 mars 1870.) S'il nous était permis de hasarder une hypothèse basée sur l'ensemble de nos observations, nous dirions que l'acide, formé dans les muscles sous l'influence de la chaleur, s'est déversé dans le sang, où par oxydation ultérieure il donne naissance à de l'acide carbonique. Cet acide carbonique n'étant pas suffisamment éliminé par la respiration, dont le rhythme est devenu fort lent, agirait sur les nerfs cardiaques et produirait la suspension définitive des mouvements du cœur. Comme corollaire, il y aurait identité entre le mécanisme de la mort par le froid et le mécanisme de la mort consécutive à l'action momentanée du calorique.

VI. — Influence du travail musculaire sur les gaz du sang artériel.

Antagonisme entre la fréquence de la circulation et de la respiration au point de vue de l'hématose. — Oxydations intermusculaires pendant le travail. — Calcul du travail produit et de la chaleur perdue.

M. Cl. Bernard (¹) a vérifié que la quantité d'oxygène contenue dans le sang veineux diminue sous l'influence

(¹) Cl. Bernard, *Leçons sur les propriétés des tissus*, p. 220.

des contractions musculaires; c'était démontrer que les oxydations augmentent dans la profondeur des tissus pendant le travail. Cette disparition de l'oxygène dans le sang veineux serait seulement plus prononcée qu'on ne le croit; car, sous l'influence du travail musculaire, d'une part le sang veineux est moins oxygéné, de l'autre le sang artériel l'est davantage. Les combustions intimes paraîtront donc plus actives si on les mesure par la différence qui existe entre les quantités d'oxygène contenues dans les deux sangs, artériel et veineux, pendant les périodes de repos et de contraction des muscles.

Nos recherches ont porté : 1° sur la proportion de gaz renfermés dans le sang artériel pendant le travail; 2° sur la composition du sang veineux dans les mêmes circonstances, cet examen ayant pour but de calculer la quantité d'oxygène brûlée et son équivalent comme travail produit et chaleur perdue par l'organisme en mouvement.

1° *Proportion des gaz renfermés dans le sang artériel pendant le travail musculaire.*

Les expériences suivantes prouvent que la quantité d'oxygène contenue dans le sang artériel s'accroît plus ou moins par suite d'un travail mécanique. Cet accroissement peut s'élever jusqu'à 4 centimètres cubes pour 100 de sang; mais il ne monte habituellement qu'à 1 ou 2 centimètres cubes, proportion encore énorme, si l'on tient compte de la rapidité de la circulation et de la quantité totale de sang que possède un animal.

Expérience du 20 août 1871.

	État normal. Resp., 32.	Travail musculaire. Resp., 130.
O.	23,48	24,18
Az.	2,22	2,45
CO^2.	49,07	45,81

Expérience du 31 *mars* 1870.

	État normal. Resp., 37.	Travail musculaire. Resp., 96.
O.	22,25	24,25
Az.	2,00	2,00
CO^2.	46,75	54,00

Expérience du 9 *janvier* 1870.

	État normal. Resp., 37.	Travail musculaire. Resp., 96.
O.	14,91	19,33
Az.	1,86	1,50
CO^2.	42,45	51,17

Lorsque le travail est très-violent, comme dans l'expérience du 20 août 1871, la proportion d'oxygène absorbée n'est pas aussi grande, dans le sang artériel, qu'à la suite d'un exercice modéré. Ce résultat paraît en relation avec une respiration tellement rapide qu'elle manque d'amplitude. L'échange alors serait moins complet et insuffisant, ce qui explique cet état de suffocation et d'angoisse particulière qui s'observe après un travail immodéré, en dehors des habitudes journalières.

La fréquence des respirations et des pulsations s'exagère notablement à la suite d'un travail soutenu. Il était évident qu'à une respiration accélérée devait correspondre un sang artériel plus riche en oxygène. Cependant l'expérience du 20 août prouve tout particulièrement que l'activité de la respiration ne peut pas augmenter indéfiniment la quantité d'oxygène mise en circulation. Après un travail quelconque, le nombre des respirations devenant double, triple ou quadruple de ce qu'il est à l'état normal, l'artérialisation du sang devrait augmenter dans une proportion équivalente. Une cause existait donc, qui s'oppo-

sait à l'accroissement progressif de la quantité d'oxygène introduite dans le liquide sanguin.

Déjà nous avons rapporté plusieurs expériences d'où il semble résulter que la rapidité de la circulation sert à modérer l'absorption de l'oxygène par le sang, le contact de celui-ci et de l'air extérieur étant moins prolongé dans les voies pulmonaires; mais, toute rationnelle que paraissait cette hypothèse, elle ne reposait que sur des probabilités: aussi nous avons cherché à la contrôler. La question, d'ailleurs, n'était pas indifférente, puisque les deux mouvements thoracique et cardiaque s'accélèrent ou se ralentissent simultanément dans le jeu régulier des fonctions organiques.

Pour démontrer directement les effets de la rapidité des pulsations et des respirations sur la quantité d'oxygène que le sang emprunte à l'atmosphère, il fallait arriver en quelque sorte à dissocier les mouvements synergiques du cœur et du thorax. Nous nous sommes adressés aux nerfs pneumogastriques pour obtenir cette indépendance. Le pneumogastrique droit ou les deux pneumogastriques ont été coupés: comme conséquence, la respiration et les battements du cœur se sont modifiés et ont pris un rhythme à peu près constant, sur lequel l'animal ne pouvait plus réagir; à ce moment, on a procédé à une analyse, puis on a électrisé le bout central du nerf droit, et la respiration qui était superficielle est devenue plus lente, mais très-profonde, les pulsations cardiaques restant toujours égales. Dans une troisième expérience, le bout périphérique du même côté a été électrisé et la circulation s'est ralentie, tandis que la respiration reprenait la fréquence correspondant à la première analyse qui a été répétée comme moyen de contrôle.

Analyse des gaz du sang artériel, après section et électrisation des deux nerfs pneumogastriques.

Expérience du 21 *octobre* 1871.

Compression et électrisation du bout central droit.

	Compression. Resp., 8, profondes. Puls., 180.	Électrisation. Resp., 10, profondes. Puls., 180.	État type. Resp., 12. Puls., 180.
O.......	18,81	23,10	20,00
Az......	2,31	2,57	2,81
CO^2......	55,47	40,00	43,33

Expérience du 6 *novembre* 1871.

Électrisation du bout périphérique du côté droit [1].

	État type. Resp., 10. Puls., 260.	Électrisation. Resp., 10. Puls. 60.	État type. Resp., 8. Puls., 260.	Électrisation. Resp., 10. Puls., 90.	État type. Resp., 10. Puls., 260.
O........	16,05	18,82	15,00	17,36	16,05
Az.......	1,66	1,60	1,67	1,66	2,00
CO^2.......	46,05	42,35	44,38	31,58	34,00

La première réflexion que suggèrent ces chiffres, c'est que l'influence de petites pertes de sang (20 centimètres cubes) peut être considérée comme nulle, après la section des pneumogastriques. Ce n'est donc pas sans raison que nous avons attribué au changement des rhythmes respiratoire et cardiaque les modifications imprimées aux gaz du sang par les saignées antérieures.

Dans la première expérience, on a excité le bout central du pneumogastrique droit; les pulsations restent les mêmes et le sang artériel contient plus d'oxygène, lorsque les respirations sont plus souvent répétées. La seconde ex-

(1) Le courant doit agir d'une manière discontinue pour éviter la suspension prolongée des mouvements du cœur ou du thorax et la désoxygénation du sang qui en est la conséquence.

périence, dans laquelle l'extrémité périphérique du nerf a été électrisée, démontre les effets de la rapidité de la circulation sur les gaz du sang artériel. Dans ce cas, la respiration reste à peu près constante, tandis que le nombre des pulsations est rendu variable. En comparant les chiffres obtenus, on voit que le passage très-rapide du sang dans les capillaires pulmonaires gêne à la fois l'absorption de l'oxygène et l'élimination de l'acide carbonique.

Le fait mis ainsi en relief consiste dans la coïncidence qui se produit entre l'accélération des battements du cœur et la diminution du volume d'oxygène contenu dans une même quantité de sang artériel. Si l'on applique cette donnée aux animaux qui se livrent à un travail soutenu, la proportion d'oxygène renfermée dans leur sang devra diminuer sous l'influence de l'activité de la circulation consécutive aux efforts musculaires. Cette diminution sera possible exceptionnellement; mais, le plus souvent, la fréquence des pulsations servira seulement de modérateur à l'action inverse et plus puissante des mouvements respiratoires, lorsqu'ils s'accélèrent simultanément.

L'antagonisme doit être admis entre la rapidité des respirations et des pulsations; l'accélération des unes introduirait en général dans le sang artériel une quantité d'oxygène plus grande qu'à l'état normal; l'accélération des autres empêcherait cette augmentation de dépasser une certaine limite, en sorte que l'affinité du sang ou de l'hémoglobine pour l'oxygène ne pourrait jamais se satisfaire complétement.

Le volume d'acide carbonique que contient le sang artériel est généralement moins considérable pendant le travail musculaire. Ce fait est d'accord avec les expériences de Vierordt et de Smith (¹); ces physiologistes ont con-

(¹) Smith, *Recherches expérimentales sur la respiration.* (*Journal de Physiologie*, t. III, p. 638; 1860.

staté que la rapidité de la respiration, à la suite d'un travail, avait pour conséquence l'augmentation de la proportion d'acide carbonique éliminée par les poumons. La quantité de ce gaz contenue dans le sang des artères doit donc diminuer proportionnellement à la facilité de son dégagement. Il faut noter que le résultat différent, obtenu dans les expériences du 9 janvier et du 31 mars 1870, tient au retard apporté à l'extraction du sang. L'acide carbonique, en effet, devient plus abondant dans le sang artériel et surtout dans le sang veineux, lorsque l'animal a cessé de travailler; la production de ce gaz se continue plus ou moins longtemps après la cessation du travail musculaire.

Les recherches de Ranke, d'Helmholtz (1) et d'Hermann (2) démontrent que la contraction répétée d'un muscle convertit la réaction alcaline de son tissu en réaction acide. Cette transformation résulte de l'activité des oxydations interstitielles. On l'observe encore, comme nous avons vu, lorsque l'on produit artificiellement une élévation de la température animale; et, dans les deux cas, ce n'est pas immédiatement que la quantité d'acide carbonique augmente dans le sang; par conséquent, il faudrait distinguer deux périodes dans l'oxydation des tissus, devenue plus vive pendant le travail musculaire : la première d'activité, pendant laquelle se produisent des composés acides, non gazeux, et la seconde de repos, durant laquelle ces composés sont éliminés en partie sous forme d'acide carbonique. La sensation de fatigue n'existe plus, comme le remarque Ranke, lorsque le courant sanguin a lavé et entraîné ces produits d'oxydation hors de l'organisme.

---

(1) *Voir* Frankland, *Sources chimiques du pouvoir musculaire*. (*Revue des cours scientifiques*, t. IV, p. 81; 1867.

(2) Hermann, *Recherches sur les modifications musculaires basées sur les échanges*. (*Journal de l'Anatomie et de la Physiologie*, t. V, p. 204; 1868.)

Il est une autre conséquence de ces faits. On a voulu déterminer la quantité d'oxygène brûlé, en un temps donné, en mesurant la proportion d'acide carbonique expiré pendant que le sujet de l'expérience accomplissait un certain travail. Les oxydations, évaluées de cette manière, sont inexactes, puisque l'oxygène absorbé exige un certain temps pour être éliminé sous forme d'acide carbonique.

2° *Composition du sang veineux à la suite du travail musculaire.*

Lorsqu'un animal se livre à un travail violent, la quantité d'oxygène que renferme son sang artériel ne s'élève pas beaucoup au-dessus de la quantité normale, comme il a été dit. Nous avons recherché alors ce que devient le sang veineux des membres, et nous sommes arrivés aux chiffres suivants :

Expérience du 10 *juin* 1871.

(Sang de la veine saphène externe).

	État normal.	
	Sang artériel.	Sang veineux.
	Resp., 22.	Temp. rect., 38°, 9.
O	24,41	17,67
Az	2,28	2,26
CO^2	49,74	52,91

Oxygène disparu, 6,74.

	Travail musculaire.	
	Sang artériel.	Sang veineux.
	Resp., 160.	Temp. rect., 40°, 5.
O	23,63	12,56
Az	2,35	2,26
CO^2	40,98	43,65

Oxygène disparu, 11,07.

	État normal après le travail.	
	Sang artériel.	Sang veineux.
	Resp., 20.	Temp. rect., 38°,5.
O	22,19	15,77
Az	2,64	2,72
CO^2	49,27	58,49

Oxygène disparu, 6,42.

La quantité d'oxygène disparue dans les capillaires s'est élevée, d'après cette expérience, de 6^{cc},74 à 11^{cc},07, c'est-à-dire que les combustions ont presque doublé pendant le travail. Il peut sembler, au premier abord, que ce résultat est exagéré, d'autant qu'il serait bien plus accusé, si l'on tenait compte de la circulation très-rapide du sang par suite de l'accélération des battements du cœur. Ces chiffres sont cependant encore inférieurs à la réalité, car le sang veineux a été emprunté à la veine saphène externe, veine superficielle qui contient normalement une proportion d'oxygène plus élevée que toute autre veine musculaire. Les analyses suivantes le démontrent :

Expérience du 19 *juillet* 1871.

	Veine jugulaire externe.	Veine saphène externe gauche.	Veine crurale droite.	Artère crurale.
O	16,96	20,95	16,67	24,29
Az	2,35	2,54	2,55	2,55
CO^2	48,60	46,34	49,28	43,57

D'après ce tableau, la composition du sang des veines crurales et jugulaire externe serait assez analogue; mais la quantité d'oxygène dans le sang de la veine saphène externe serait beaucoup plus élevée et se rapprocherait, pendant les périodes de repos, de la proportion renfermée dans le sang artériel. La comparaison des chiffres d'oxygène et d'acide carbonique conduit donc à considérer le réseau veineux superficiel des membres comme

un diverticulum du liquide artériel arrivant en excès dans les muscles inactifs. Cette hypothèse, basée sur l'analyse des gaz, confirme l'opinion de M. Cl. Bernard, qui admet une espèce d'indépendance entre la grande circulation et les circulations locales. Cependant ces différences pourraient se rattacher à des oxydations cutanées moins actives que dans les muscles, ou bien dépendre d'un échange gazeux s'exerçant au travers du tégument externe.

Quoi qu'il en soit, le sang veineux du cœur, qui représente le mélange du sang venu des différents organes, offre une composition intermédiaire entre ces sangs plus ou moins désartérialisés; par conséquent, le sang veineux du cœur, comparé au sang artériel, peut seul donner la mesure des combustions qui ont lieu dans l'ensemble de l'économie.

On s'est beaucoup occupé, dans ces derniers temps, de l'équivalent mécanique de la chaleur, et, comparant le corps à une machine à vapeur, on a cherché à déterminer, d'une part, la quantité de matériaux brûlés, d'autre part, la somme de travail et de chaleur dépensés par l'organisme. Nous avons fait ce même calcul, mais en prenant pour base les quantités d'oxygène existant dans le sang artériel et dans le sang veineux d'un animal, pendant un état de repos et dans des conditions déterminées de travail musculaire. Les résultats de cette recherche sont très-satisfaisants lorsqu'il s'agit de l'état normal inactif; car, si l'on tient compte des divers éléments du problème, les recettes et les dépenses s'équilibrent presque absolument. Nous avons trouvé, pendant le repos, comme combustions, en une heure, 74 calories, et, comme chaleur perdue, 73 calories.

Mais la concordance n'est plus aussi parfaite lorsqu'il s'agit d'appliquer les mêmes données au calcul des acquisitions et des dépenses, dans le cas d'un travail mécanique

effectué par l'animal. La chaleur produite a été alors de 176 calories, la chaleur perdue de 198 calories : il y a donc un déficit de 22 calories dans les recettes. Cette différence était à prévoir, car nous avons été obligés d'interrompre le travail pour prendre le sang ; cette interruption, qui est sans inconvénient appréciable pour le sang artériel, en présente au contraire pour le sang veineux, les combustions se ralentissant dès que le travail vient à cesser. D'après notre calcul, la composition du sang veineux du cœur devait être $14^{cc},76$ d'oxygène, pendant la durée de l'exercice auquel se livrait l'animal en expérience, et non $15^{cc},81$, quantité trouvée.

Cette recherche cependant conduit à admettre que, dans la machine animale en travail, la chaleur non utilisée s'élève aux $\frac{2}{3}$ seulement de la totalité de la chaleur produite. Cette estimation se rapproche de celle de M. Hirn, qui mesure directement l'oxygène absorbé, la chaleur perdue et le travail produit. Dans les machines à vapeur, la chaleur transformée en travail mécanique est de $\frac{1}{6}$, les $\frac{5}{6}$ restant sont perdus.

Calcul de la quantité de chaleur produite et perdue, par heure, à l'état de repos.

Éléments du problème. — Poids du chien à jeun, $19^{kg},300$. — Surface extérieure, $0^{mq},400$. — Température extérieure, $17°,7$. — Température rectale, $39°,2$. — Respirations, 32. — Pulsations, 125. — Sang artériel, $O = 23^{cc},48$. — Sang veineux, $O = 17^{cc},57$. — Combustions, $5^{cc},91$ pour 100 de sang.

A. *Quantité de chaleur produite pendant une heure.*

Si l'on admet que la capacité du ventricule gauche du chien soit de 35 centimètres cubes [1], comme une circulation complète a lieu en 27 battements du cœur, le vo-

---

[1] Hiffelsheim et Robin, *Journal de l'Anatomie et de la Physiologie*, t. I, p. 413.

lume de sang qui traverse cet organe pendant ce temps est de 35×27, ou 945 centimètres cubes. Or, si 100 centimètres cubes de sang perdent $5^{cc},91$ d'oxygène, en traversant les capillaires,

945^{cc} perdront $5,91 \times 9,45$ ou $55^{cc},85$ d'oxygène.

D'un autre côté, la fréquence des pulsations en soixante secondes étant de 125, le temps nécessaire pour produire 27 battements, sera de $\frac{60 \times 27}{125}$ ou $12'',96$; la consommation d'oxygène, en une heure, deviendra $\frac{3600}{12,96} \times 55,85$ $= 15514$ centimètres cubes.

Le litre d'oxygène pesant $1^{gr},427$, la quantité d'oxygène consommée en une heure pèsera $22^{gr},284$.

A quelle quantité de chaleur correspond une consommation de $22^{gr},284$ d'oxygène?

Pour déterminer la chaleur produite par ces $22^{gr},284$ d'oxygène, il faudrait connaître la proportion de cet oxygène, qui se combine dans l'organisme, d'une part au carbone, de l'autre à l'hydrogène. Il est possible d'arriver à cette évaluation ; car, en examinant la composition élémentaire des substances grasses et azotées qui sont brûlées dans l'économie, on trouve, en moyenne, le rapport de 7 à 1 entre le carbone et l'hydrogène qui entrent dans leur constitution : ainsi, l'albumine contenant $53^{gr},59$ de carbone et $7^{gr},27$ d'hydrogène pour 100 grammes, si l'on divise l'un par l'autre ces deux nombres, on obtient 7,37 pour quotient. La gélatine, la fibrine, les matières grasses, etc., donnent une proportion qui oscille autour de ce chiffre. Les recherches de MM. Regnault et Reiset [1] conduisent à une conclusion analogue. D'après ces expé-

---

[1] Regnault et Reiset, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 425.

rimentateurs, sur 1000 grammes d'oxygène absorbés par un chien nourri de viande, 745 grammes sont employés à former de l'acide carbonique, et 255 grammes à former de l'eau. Or,

745 grammes d'acide carbonique se composent de $C = 203,16$ et de $O = 541,84$.

255 grammes d'eau se composent de $H = 28,31$ et de $O = 226,70$.

Le rapport de $\frac{C}{H}$ est $\frac{203,16}{28,31} = 7,17$.

On peut donc admettre, sans grande erreur possible, que 1 gramme d'hydrogène est brûlé en même temps que 7 grammes de carbone. Or on sait que

1 gramme de H, en se combinant à 8 grammes de O, pour former HO, dégage 35 calories.

7 grammes de C, en se combinant à 18gr,66 de O, pour former CO^2, dégagent 53,66 calories.

8 + 18,66 ou 26gr,66 d'oxygène, en brûlant 1 gramme de H et 7 grammes de C, dégageront 88,66 calories.

D'où les 22gr,284 d'oxygène, représentant la consommation de notre chien, par heure, produiront une quantité de chaleur, représentée par $\frac{88,66}{26,66} \times 22,284 = 74$ calories.

B. — *Quantité de chaleur perdue par heure.*

Les causes de refroidissement auxquelles les animaux sont exposés peuvent être rangées dans l'une des catégories suivantes : 1° exhalation de vapeur d'eau ; 2° échauffement de l'air inspiré ; 3° déperdition par rayonnement ; 4° chaleur soustraite par l'air qui est au contact du corps ; 5° chaleur correspondant au travail intérieur, dépensée par les mouvements thoraciques et cardiaques.

1° *Perte de chaleur due à la vapeur d'eau exhalée.*

— On peut admettre que le volume d'une inspiration, chez le chien, est de $\frac{1}{4}$ de litre ou 250 centimètres cubes; à raison de 32 respirations par minute, le volume des gaz qui entrent dans les poumons ou qui en sortent en une heure est de 480 litres. Cet air sort saturé, à une température inférieure à celle du corps [1], soit 35°,3. Or 1 mètre cube d'air, saturé à cette température, contient $37^{gr},56$ d'eau, et 480 litres en contiennent $18^{gr},03$.

Quant à la quantité de chaleur qui correspond à cette évaporation, elle a été calculée à l'aide de la formule de M. Regnault : $L = 606,5 + 0,305\,t$, donnant la chaleur totale renfermée dans 1 kilogramme de vapeur, portée à t degrés, d'où

$$0^{kg},01803\,(606,5 + 0,305 \times 35,3) = 11,13 \text{ calories.}$$

Mais l'air, au moment de son introduction dans la poitrine, était à l'état de demi-saturation à une température de 17°,7, ce qui correspond à $7^{gr},18$ de vapeur d'eau pour 480 litres d'air. Ces $7^{gr},18$ représentent un certain nombre de calories, qu'il faut calculer et retrancher de la chaleur totale qui vient d'être obtenue, soit

$$0^{kg},00718\,(606,5 + 0,305 \times 17,7) = 4,39 \text{ calories.}$$

Ainsi, l'animal a perdu, par le fait de l'exhalation de la vapeur d'eau,

$$11,13 - 4,39 \quad \text{ou} \quad 6,74 \text{ calories.}$$

2° *Chaleur employée à échauffer l'air qui a servi à la respiration.* — Le volume d'air respiré en une heure est de 480 litres; cet air, inspiré à la température de 17°,7, a été expiré à 35°,3 : sa température s'est donc élevée de 17°,6. La chaleur spécifique de 1 kilogramme d'air étant

---

(1) GRÉHANT, *Du renouvellement de l'air dans les poumons.* (*Revue scientifique*, 2e série, t. I, p. 211; 1871.)

0,238, et le poids d'un litre d'air étant $1^{gr},293$, on a

$$0^{mc},480 \times 1,293 \times 0,238 \times 17,6 = 2,60 ;$$

d'où une perte nouvelle de 2,60 calories.

3° *Chaleur perdue par rayonnement.* — La surface extérieure du chien est de 4000 centimètres carrés environ.

D'après Péclet [1], la température d'un corps à surface convexe restant constante et comprise entre 25 et 65 degrés, la quantité de chaleur rayonnante émise par mètre carré, en une heure, est

$$R = Kt(1 + 0,0056t).$$

t est l'excès constant de la température du corps sur celle de l'enceinte, c'est-à-dire $39°,2 - 17°,7 = 21°,5$. K est un coefficient dépendant de la nature de la surface du corps ; dans le cas actuel, la surface étant couverte de poils ou laineuse, $K = 3,68$; par conséquent, on obtient

$$R = 0^{mq},4[3,68 \times 21,5(1 + 0,0056 \times 21,5)] = 35,446,$$

ce qui fait 35,446 calories perdues par rayonnement.

4° *Chaleur perdue par le contact de l'air.* — Elle est représentée dans le cas présent, en une heure, pour 1 mètre carré, par la formule suivante, empruntée également à Péclet :

$$A = K't(1 + 0,0073t).$$

t nous est connu, c'est le nombre 21,5 ; K' est un élément nouveau, représenté pour une surface cylindrique horizontale de $0^{m},09$ de rayon par

$$2,058 + \frac{0,0382}{0,09} = 2,482 ;$$

d'où

$$A = 0^{mq},4[2,482 \times 21,5(1 + 0,0073 \times 21,5)] = 24,694^{cal}.$$

---

(1) PÉCLET, *Traité de la Chaleur*, 3e édition, t. I, p. 372.

5° *Chaleur correspondant au travail intérieur produit.* — MM. Fick et Wislicenus [1] estiment à $0^{kgm},64$ le travail accompli, par le cœur de l'homme, à chaque systole. Chez le chien, la capacité du ventricule gauche, d'après MM. Hiffelsheim et Robin, est à celui de l'homme $= \frac{35}{168}$; on peut donc évaluer le travail, produit de ce chef, à $0^{kgm},133$. A raison de 125 pulsations à la minute, nous aurons, par heure,

$$0,133 \times 125 \times 60 = 997^{kgm},50.$$

D'après les mêmes observateurs, le travail accompli par l'homme, dans une inspiration de 600 centimètres cubes, a été évalué à $0^{kgm},63$. Les inspirations du chien étant admises de 250 centimètres cubes, le travail correspondant sera $0^{kgm},2625$. A 32 respirations par minute, le travail dû aux mouvements thoraciques sera, en une heure,

$$0,2625 \times 32 \times 60 = 504^{kgm}.$$

Si l'on ajoute ce chiffre au précédent, le travail intérieur sera $1501^{kgm},50$. Comme il est démontré que l'unité de chaleur a pour équivalent mécanique 425 kilogrammètres, la chaleur dépensée par ce travail intérieur sera

$$\frac{1501,50}{425} = 3,533^{cal}$$

En additionnant les cinq nombres obtenus par chacun de ces calculs, on trouve 73 calories perdues, correspondant à une combustion d'oxygène représentée par 74 calories.

Le calcul des recettes et des dépenses, basé sur la proportion des gaz contenus dans le sang de la carotide et du cœur droit, indique, à une calorie près, un équilibre parfait.

---

[1] Frankland, *Revue scientifique*, t. IV, p. 81; 1867.

Calcul de la quantité de chaleur produite et dépensée, par heure, pendant un travail musculaire.

Éléments du problème. — Poids du chien à jeun $19^{kg},300$. — Surface extérieure $0^{mq},400$. — Température extérieure 24 degrés. — Température rectale, avant le travail, $39^{\circ},5$, après $40^{\circ},6$. — Respirations, 130. — Pulsations, 210. — Sang artériel, $O = 24^{cc},18$. — Sang veineux, $O = 15^{cc},81$. — Combustions, $8^{cc},37$ pour 100 de sang. — Travail exécuté en une heure, 26004 kilogrammètres.

A. *Quantité de chaleur produite pendant une heure.*

En suivant la marche indiquée dans les précédents calculs, nous sommes arrivés à une production de chaleur représentée par $176^{cal},47$.

B. *Quantité de chaleur dépensée par heure.*

Dans ce calcul, il a fallu introduire deux éléments nouveaux, qui sont : 1° l'absorption de calorique due à une élévation de température du corps de $1^{\circ},1$; la chaleur spécifique du corps étant sensiblement celle de l'eau, cette élévation de température correspond en calories à $19,3 \times 1,1$; 2° le nombre de calories converties en travail mécanique, qui est par heure $\frac{26004}{425}$.

La déperdition de chaleur pendant le travail musculaire a été la suivante :

	cal
1° Par l'évaporation	32,664
2° Par l'air expiré	8,762
3° Par rayonnement	47,15
4° Par le contact de l'air	18,478
5° Par le travail intérieur	8,996
6° Par l'élévation de la température des corps	21,230
7° Par le travail mécanique	61,186
Le total est	198,456

dont un tiers seulement a été converti en travail effectif.

La chaleur produite, $176^{cal},47$, comparée à la chaleur dépensée 198,456, donne un déficit de 22 calories, ce qui tient certainement à ce que le sang veineux soumis à l'analyse a été pris après et non pendant le travail musculaire.

VII. — Influence du sommeil chloroformique sur les gaz du sang artériel.

Diminution variable de la proportion d'oxygène. — Influence de la morphine. — Analogie entre le sommeil provoqué et le sommeil physiologique. — Diminution des combustions. — Des gaz du sang dans la mort par excès de chloroforme.

Après avoir étudié les effets du travail musculaire sur la composition des gaz du sang, nous avons cherché à déterminer l'influence du sommeil. L'emploi des agents anesthésiques se présentait naturellement pour atteindre ce but.

Plusieurs physiologistes (¹) ont prétendu que le chloroforme a une affinité particulière pour les globules sanguins, qu'il racornit leurs enveloppes et les rend impropres à l'hématose. Cette hypothèse repose sur des expériences *post mortem*; si elle était applicable aux êtres vivants, l'altération des globules amènerait une diminution considérable de la quantité d'oxygène fixée par le sang artériel. Or M. Cl. Bernard (²) dit qu'après l'administration du chloroforme le sang reste rutilant et contient la proportion normale d'oxygène; M. Bert (³) croit que cette quantité est plus élevée pendant l'anesthésie que pendant la veille. Les analyses suivantes démontrent que la proportion d'oxygène renfermée dans le sang des artères

(¹) Duplay, *Revue critique sur les effets du chloroforme.* (*Archives générales de Médecine*, p. 209; 1820.)
(²) Cl. Bernard, *Revue scientifique*, t. VI, p. 298; 1869.
(³) Bert, *Leçons sur la respiration*, p. 138.

est généralement plus forte pendant la veille que pendant le sommeil; mais, de plus, elles mettent en évidence une série d'oscillations dans la quantité de ce gaz, suivant la période de l'anesthésie qui coïncide avec les prises de sang.

Expérience du 7 septembre 1871.

	Veille.	Excitation.	Anesthésie profonde.	Veille.
	Temp. rect., 39,8. Resp., 32.	Temp. rect., 40,9. Resp., 44.	Temp. rect., 38°,5. Resp., 16.	Temp. rect., 39°,3. Resp., 20.
O............	25,12	26,74	20,00	23,72
Az............	1,76	2,22	2,22	2,45
CO^2...........	46,05	33,74	44,20	42,10

Expérience du 11 *août* 1871.

	Veille.	Morphine ($0^{gr},05$).
	Temp. rect., 39°,3. Resp., 15.	Temp. rect., 38°,6. Resp., 14.
O..........	26,05	22,32
Az.........	2,45	2,95
CO^2........	49,53	53,26

Les périodes d'excitation qui marquent le commencement et quelquefois la fin de la chloroformisation coïncident avec une augmentation des chiffres de l'oxygène introduit dans le sang artériel. Cette augmentation est en rapport avec une accélération très-manifeste de la respiration. La durée de l'excitation initiale due au chloroforme est souvent fort longue chez le chien, surtout si l'animal est vigoureux; aussi l'élévation de la température rectale a été notée dans les mêmes circonstances.

La période d'anesthésie proprement dite, avec résolution musculaire plus ou moins complète, concorde au contraire avec une diminution de la quantité d'oxygène mise en circulation. Dans les premiers instants de cette période,

la respiration est encore fréquente, aussi la proportion d'oxygène ne diminue que peu, si elle diminue, dans le sang des artères, et l'on ne constate pas d'abaissement de la température propre; mais, après plusieurs minutes de chloroformisation soutenue et de sommeil profond, la température animale s'abaisse, la respiration se ralentit ou perd de son amplitude, et, à ce moment, la quantité d'oxygène contenue dans le sang s'amoindrit et descend plus ou moins au-dessous de la proportion normale, tout en se maintenant dans des limites très-physiologiques.

Cette moindre absorption d'oxygène est certainement liée au ralentissement de la respiration qui s'observe toujours à une certaine période de l'action du chloroforme sur l'organisme. C'est là un point de ressemblance entre le sommeil anesthésique et la léthargie occasionnée par le froid. Si, d'autre part, on rapproche ces faits de ceux signalés par Durham et Hammond [1], faits qui démontrent que la cause prochaine du sommeil physiologique consiste dans une anémie cérébrale, on est porté à identifier le sommeil normal à celui qui résulte de l'action des agents anesthésiques. Dans ces deux variétés de sommeil, à l'anémie du cerveau se joindrait l'envoi à l'encéphale d'un sang moins oxygéné. L'expérience du 11 août 1871 montre que les narcotiques exercent une action analogue, car, après une injection sous-cutanée de $0^{gr},05$ de chlorhydrate de morphine, la diminution du chiffre d'oxygène contenu dans le sang de la carotide a été de près de 4 centimètres cubes pour 100. L'existence d'un sang artériel moins oxygéné, chez un sujet endormi, serait donc un fait général qui se produirait, quelle que soit la cause de l'assoupissement.

Lorsque le sommeil chloroformique est de quelque

---

(1) Cl. Bernard, *Revue scientifique*, t. VI, p. 717.

durée, il y a, comme nous l'avons dit, abaissement de la température propre; nous avons constaté qu'alors le sang veineux était plus oxygéné qu'à l'état normal, tandis que le sang artériel l'était sensiblement moins. La décroissance des combustions, mesurées par différence, paraîtra donc très-prononcée.

Expérience du 5 mai 1870.

	État normal.		Anesthésie prolongée.		Réveil.	
	Sang artériel.	Sang veineux.	Sang artériel.	Sang veineux.	Sang artériel.	Sang veineux.
O...	19,43	9,90	15,47	10,26	20,00	9,00
Az...	2,74	2,25	2,55	2,33	2,92	2,50
CO^2..	37,91	54,75	31,90	47,43	35,75	48,00
Oxygène disp.,	$9^{cc},53$		$5^{cc},21$		$11^{cc},00$	

Le sang veineux contient plus d'oxygène pendant le sommeil anesthésique que pendant la veille. On comprend très-bien ce résultat si l'on se reporte à l'action physiologique du chloroforme, dont un des effets consiste dans la résolution musculaire. La diminution des combustions organiques se produit spécialement pendant cette période; or, après avoir détruit les filets nerveux qui se rendent à un appareil musculaire, M. Cl. Bernard (1) a trouvé le sang veineux qui en provenait plus oxygéné que normalement. Le chloroforme, en annihilant les mouvements volontaires, devait produire un effet identique.

La diminution des oxydations interstitielles et le refroidissement qui en est la conséquence ne s'observent pas seulement pendant le sommeil produit par le chloroforme. Le thermomètre indique également un abaissement de la température propre pendant la somnolence due à l'action

(1) Cl. Bernard, *Leçons sur les propriétés des tissus vivants*, p. 221; 1866.

de la morphine. Les recherches de M. Boussingault [1] et de M. Smith [2] sur l'élimination de l'acide carbonique par la respiration pendant le sommeil physiologique conduisent à la même conclusion. Le parallèle est donc complet entre tous ces états passagers que l'anémie cérébrale, la désoxygénation du sang artériel et la diminution des combustions organiques caractérisent d'une manière spéciale.

L'ancienne théorie de l'asphyxie, reproduite récemment à l'étranger, pour expliquer la mort par le chloroforme, devient très-contestable du moment que l'on peut assimiler aussi complétement les phénomènes du sommeil anesthésique à ceux du sommeil naturel. Lorsque le chloroforme est administré d'une manière continue jusqu'à ce que la mort s'ensuive, il s'accumule graduellement dans le sang artériel et finit par exercer sur les nerfs sensitifs du cœur une stimulation dont la conséquence est la paralysie définitive des mouvements de cet organe. Flourens [3] et M. Gosselin [4] ont démontré cette influence directe du chloroforme sur l'irritabilité musculaire, par des injections en nature dans les gros vaisseaux des membres et du cœur. Cette action sur le cœur serait analogue à celle de l'acide carbonique dont l'excès dans le sang artériel suspend la contractilité de ce viscère. A la mort, l'analyse des gaz du sang du cœur droit montre que le liquide veineux est toujours très-oxygéné.

---

(1) Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 488.

(2) Smith, *Recherches expérimentales sur la respiration.* (*Journal de Physiologie*, t. III, p. 506; 1860.

(3) Flourens, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 482; 1847.

(4) Gosselin, *Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIV, p. 201; 1848.

Expérience du 29 avril 1871.

	Sang veineux.	Sang du cœur droit.
	Etat normal.	Mort par le chloroforme.
O.........	10,23	8,11
Az........	2,22	2,61
CO^2......	54,88	48,88

Ces analyses prouvent que le chloroforme n'entraîne pas la mort par privation d'oxygène. M. Perrin [1] a donc pu dire, non sans raison : « Rien dans ces conjonctures ne rappelle l'asphyxie ; l'arrêt brusque des mouvements du cœur a toujours été le symptôme initial ».

VIII. — Influence de l'alimentation sur les gaz du sang artériel.

A. Influence de la digestion : minimum d'oxygène, quatre heures environ après le repas. — Augmentation des combustions. — Influence des boissons. — B. Influence du régime : diminution de l'hématose par un régime uniforme. — C. Influence de la diète et de l'inanition : abaissement simultané de la densité du sang artériel et de la quantité d'oxygène qu'il renferme.

Les quantités d'oxygène et d'acide carbonique contenues dans le sang artériel varient suivant la période de la digestion, suivant le régime et l'état plus ou moins avancé du jeûne. Nous passerons successivement en revue ces trois points.

A. *Influence de la digestion.* — M. Cl. Bernard a reconnu que le volume d'oxygène que renferme le sang artériel est notablement diminué pendant le travail de la digestion [2]. Nous avons constaté le même fait : à jeun, le

---

[1] Perrin et Lallemand, *Traité d'anesthésie chirurgicale*, p. 369 ; 1863.

[2] Cl. Bernard, *Liq. de l'organisme*, t. I, p. 367 et suiv. — *Effets des substances toxiques*, p. 109.

sang des artères contient une proportion maximum de ce gaz; mais il faut ajouter que la quantité d'oxygène correspondant aux diverses phases de la digestion varie suivant le temps écoulé depuis le dernier repas, et d'une manière fort régulière.

Expérience du 5 avril 1870.

	A jeun de 12 heures. Temp. rect., 38°,8.	3 heures après le repas. Resp., 22. Puls., 130.	4 heures après. Resp., 18. Puls., 120.	5 heures après. Resp., 16. Puls., 115.	6 heures après. Resp., 14 Puls., 120.
O........	24,50	20,75	21,00	21,25	22,00
Az.......	2,00	2,00	1,75	2,00	2,00
CO^2......	50,75	43,25	44,50	51,25	55,25

La quantité d'oxygène contenue dans le sang artériel, commence à décroître, au plus tôt, deux heures après le repas. La diminution atteint son maximum environ quatre heures après la prise des aliments, au moment où se fait l'absorption du chyle. C'est le commencement de la période, que M. Cl. Bernard appelle *digestion hépatique*. Pendant la phase stomacale de la digestion, au contraire, il y a presque identité entre les proportions d'oxygène renfermé dans le sang artériel, chez les animaux à jeun ou en digestion. Enfin les effets de la digestion cessent complétement sept ou huit heures après le repas, suivant l'activité des fonctions digestives. La composition du sang a repris alors le type correspondant à ce que l'on peut appeler l'état normal.

La respiration s'accélère sous l'influence du travail de la digestion; il devrait en résulter, pour le sang artériel, une oxygénation plus marquée; cependant on vient de voir que, dans ces circonstances, le sang contient moins d'oxygène. Cette discordance n'est qu'apparente; la relation que nous avons indiquée entre la fréquence des respirations et l'oxygénation du sang subsiste : elle est seulement masquée par un autre phénomène.

On sait, en effet, que l'absorption du chyle, quelques

heures après le repas, et son introduction dans la circulation entraînent un état marqué de dilution du sang. La fluidité du liquide sanguin, pendant la digestion, se traduit plus nettement encore par la réplétion du système vasculaire ou, ce qui est équivalent, par l'augmentation de la pression artérielle. D'après les physiologistes, l'influence de la digestion ferait varier, du simple au double, la quantité totale de liquide sanguin que possède un animal. Comme conséquence de ce fait, le sang artériel, dilué par l'absorption intestinale, devrait être moins oxygéné encore qu'on ne le trouve. L'abaissement moyen que nous avons noté est de 4 centimètres cubes; mais, si le volume du sang d'un animal qui vient de manger est devenu double, on devrait trouver des différences de 10 à 12 centimètres cubes d'oxygène, suivant que cet animal est à jeun ou en pleine digestion. En réalité donc, la quantité d'oxygène que contient le sang artériel augmente pendant la période d'activité des organes digestifs. Cette augmentation est due à l'accélération de la respiration dont nous parlions ; elle rend compte de l'élévation de température qui coïncide avec un travail intestinal modéré, de même qu'elle implique, durant la même période, une suractivité des combustions intimes.

Des résultats analogues à ceux que nous venons d'examiner se manifestent à la suite de l'introduction des boissons dans l'estomac. L'effet seulement est plus difficile à saisir, car il est plus rapide et se dissipe plus vite. Les analyses suivantes mettent en relief la décroissance momentanée des chiffres d'oxygène, sous l'influence de l'absorption des liquides.

Expérience du 29 mai 1870.

	Avant de boire.	Après.
O..........	16,50	15,50
Az..........	2,00	2,00
CO^2..........	39,50	37,00

Expérience du 8 mai 1870.

	Immédiatement après avoir bu.	1^h plus tard.	3^h plus tard.
O.........	17,50	16,75	17,25
Az.......	1,50	2,00	2,25
CO^2.......	43,50	45,00	44,50

B. — *Influence du régime.* — Les expériences que nous avons tentées dans ce sens nous ont donné un résultat constant : une diminution de la quantité d'oxygène contenue dans le sang artériel, alors que les aliments étaient composés exclusivement d'une substance. *A priori*, cependant, nous avions pensé qu'un chien, soumis au régime de la chair musculaire privée de graisse, allait nous donner à l'analyse des chiffres remarquables d'oxygène; mais l'augmentation, sur laquelle nous comptions par le régime azoté, ne s'est produite que relativement au régime féculent.

	Expérience du 27 mars. à jeun de 18^h. Régime mixte.	Expérience du 28 avril. à jeun de 18^h. Régime azoté.	Expérience du 25 mai 1870. à jeun de 18^h. Régime féculent.
O......	22,00	19,00	16,80
Az......	2,25	2,00	1,50
CO^2.....	49,75	39,50	50,60

C. — *Influence de la diète et de l'inanition.*

Expérience du 6 mars 1870.

	A jeun de 8 heures. Temp. rect., 39°,2. Resp., 33. Puls., 110.	A jeun de 18 heures. Temp. rect., 39°. Resp., 35. Puls., 140.	A jeun de 36 heures. Temp. rect., 38°,8. Resp., 27. Puls., 115.	A jeun de 48 heures. Temp. rect., 38°,3. Resp., 20. Puls., 110.
O.............	22,37	22,25	21,50	17,80
Az............	1,79	2,00	2,00	2,40
CO^2...........	43,42	46,75	44,25	40,60

	Expériences du 16 janvier. à jeun de 18 h. Temp. rect., 39°,8. Resp., 18. Puls., 80.	du 20 janvier. à jeun de 4 jours. Temp. rect., 37°. Resp., 16. Puls., 84.	du 27 janvier 1870. à jeun de 12 jours. Temp. rect., 31°,5. Resp., 11. Puls., 100.
O	25,50	17,50	9,80
Az......	2,50	1,33	1,70
CO^2.....	45,00	49,33	44,15
Dens. du sang	1058,09	1051,11	1037,69
Poids. ..		11^{kg},500	9^{kg}.

Poids du chien avant l'expérience : 12^{kg}, 500.
Après la mort : 8^{kg}, 200.
Le 27 janvier, pression artérielle : 99-74.

Nous avons dit précédemment que sept ou huit heures après la prise des aliments l'influence de la digestion était dissipée; nous ajouterons ici que les chiffres que l'on obtient restent à peu près constants, si le sang est analysé dix-huit heures ou même trente-six heures après le repas. Cette constance dans la proportion d'oxygène permet de considérer, comme l'état normal type, la quantité de gaz que l'on trouve dans le sang artériel d'un animal à jeun de la veille.

Deux jours après le dernier repas, la proportion d'oxygène diminue sensiblement dans le sang des artères. Cette décroissance est en corrélation avec le ralentissement de la respiration qui survient à cette époque du jeûne. A une phase plus avancée de l'inanition, la respiration très-affaiblie ne peut plus être mise en cause : la quantité d'oxygène renfermée dans le sang rouge continue cependant à décroître; mais il se produit en même temps un abaissement progressif de la densité du sang qui correspond à une raréfaction des globules colorés. Le sang d'un chien privé d'aliments donne, avant l'expérience, 1058,09, le qua-

trième jour de la diète, 1051,11, le douzième jour, 1037,69.

L'appauvrissement du liquide sanguin en hématies explique la diminution de l'oxygène dans le sang artériel ; les deux phénomènes se prononcent à mesure que le corps perd davantage de son poids. Lorsque l'animal meurt, il a perdu le quart environ de ce qu'il pesait avant l'expérience ; si l'on admet que les globules rouges diminuent dans la même proportion, la quantité d'oxygène contenue dans le sang artériel à ce moment doit être réduite à 5 ou 6 centimètres cubes, c'est-à-dire aux trois quarts de l'oxygène que contient le sang normal. Le chiffre que nous avons obtenu deux jours et demi avant la mort se rapproche beaucoup de ce nombre, qui n'a pu être déterminé en temps opportun. Des quantités aussi réduites sont incompatibles avec la prolongation de l'existence.

Il n'y a pas à s'étendre sur les phénomènes de l'inanition si bien étudiés par Chossat [1] ; nous insisterons seulement sur le point suivant : Chossat compare volontiers la mort par inanition à la mort par refroidissement. La disparition graduelle de l'oxygène dans le sang artériel implique la diminution des combustions et l'abaissement de température qui s'observent à la suite de l'inanition ; mais on ne doit pas pousser trop loin l'analogie entre les deux genres de mort, car il n'y a pas accumulation d'acide carbonique dans le sang des animaux prêts à succomber d'inanition, contrairement à ce que l'on constate chez les chiens qui meurent par refroidissement général du corps.

---

(1) Chossat, *Recherches expérimentales sur l'inanition*, 1843.

IX. — Circonstances individuelles qui modifient la quantité des gaz contenus dans le sang.

A. Influence du poids : le sang artériel des animaux de petite taille est moins riche en oxygène, leurs combustions sont plus actives. — B. Influence de la race : les animaux à fourrure épaisse ont un sang artériel moins oxygéné. — C. Influence de l'âge : le sang artériel des jeunes adultes est plus dense et donne des chiffres d'oxygène plus élevés; diminution des oxydations aux limites extrêmes de la vie.

Les influences individuelles dépendent du poids, de la race, de l'âge et du sexe. Nous examinerons l'influence de chacune de ces conditions, en éliminant la dernière, car il ne ressort aucune considération utile de la comparaison de nos analyses suivant le sexe.

A. *Influence du poids.* — Le poids de l'animal adulte nous a paru entraîner par lui-même quelques modifications dans la quantité de gaz que peut renfermer le sang artériel. Les chiens de petite taille ou de faible poids donnent généralement à l'analyse un sang moins oxygéné. Cependant on sait que les animaux d'un poids médiocre consomment une plus forte proportion d'oxygène, relativement aux autres. Les expériences de MM. Regnault, Reiset et Letellier [1] ont démontré ce fait, qui tient à ce qu'un corps moins volumineux offre plus de prise au refroidissement, sa surface par rapport au poids étant plus grande. Le tableau suivant met en relief la coïncidence d'une oxygénation moins complète du sang artériel et de combustions plus actives chez les animaux de petite taille.

---

(1) Regnault et Reiset, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 473. — Letellier, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 478.

1° *Chiens de petite taille.*

Expérience du 26 mai 1870.

Lévrier, P = 6kg,50.
Temp. rect., 39°, 5.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O...........	16,25	5,43
Az..........	1,50	2,27
CO^2.........	48,50	61,08

Oxygène brûlé, 10,82

Expérience du 5 mai 1871.

Chien-loup, P = 4kg, 450.
Temp. rect., 39°,4.
Resp, 22.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O...........	19,43	7,60
Az..........	2,74	2,50
CO^2.........	37,91	55,00

Oxygène brûlé, 11,83

Expérience du 5 juillet 1871.

Métis, P = 7kg, 250.
Temp. rect., 39°,6.
Resp., 28.
Puls., 150.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O...........	18,14	8,23
Az..........	2,45	2,23
CO^2.........	50,00	59,76

Oxygène brûlé, 9,91

2° *Chiens de forte taille.*

Expérience du 3 *mai* 1871.

Bouledogue, P = 15^{kg}.
Temp. rect., 38°,9.
Resp., 22.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O...........	24,41	16,28
Az..........	2,28	2,22
CO^2.........	49,74	53,49

Oxygène brûlé, 8^{cc},13

Expérience du 4 *août* 1871.

Dogue, P = 16^{kg}.
Temp. rect., 39°, 3.
Resp., 19.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O...........	24,18	16,96
Az..........	2,05	2,35
CO^2.........	41,39	48,60

Oxygène brûlé, 7^{cc},22

Expérience du 11 *août* 1871.

Chien de berger, P = 17^{kg},500.
Temp. rect., 39°,3.
Resp., 15.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O...........	26,05	17,21
Az..........	2,45	2,02
CO^3.........	49,53	54,42

Oxygène brûlé, 8^{cc},84

Comme la respiration est plus fréquente chez les animaux de petite taille, il paraît singulier que leur sang artériel soit moins oxygéné que celui des individus de grande taille; mais, en comparant les chiffres que nous avons obtenus pour la densité du sang chez des animaux à jeun de poids différents, nous avons constaté les différences suivantes :

Sang de petits chiens.		Sang de grands chiens.	
Densité...	1054,56	Densité...	1056,75
»	1050,83	»	1058,09
		»	1060,64

Le sang d'un petit animal serait donc moins dense, et contiendrait moins de globules sanguins que celui d'un grand, et partant il serait moins oxygéné. Cette conclusion ne paraîtra pas singulière, si l'on réfléchit que la quantité totale de sang que possède un animal est relativement plus considérable chez les sujets de petite taille. Il y aurait là en quelque sorte une compensation entre la densité du sang et sa quantité; de même qu'il y aurait une balance entre l'abondance des globules sanguins et la rareté des respirations chez les gros animaux. A cette cause de diminution de la quantité d'oxygène contenue dans le sang artériel des chiens de faible poids, on peut en ajouter une autre. Les petits animaux ont des combustions très-actives; par conséquent leur sang veineux arrive aux poumons très-dépouillé d'oxygène : son artérialisation exigera une plus forte quantité d'oxygène pour atteindre un degré de saturation par le fait moins complet.

Quoi qu'il en soit, la présence dans les artères d'un sang moins oxygéné et la nécessité d'oxydations plus actives chez les petites espèces expliqueraient leur épuisement rapide à la suite d'un exercice un peu violent; la quantité

d'oxygène consommé tend alors à égaler le chiffre que la respiration introduit dans leur sang. Les grands animaux, au contraire, auraient dans le sang veineux une réserve d'oxygène qu'ils peuvent utiliser au moment du travail.

B. *Influence de la race.* — Chemin faisant, nous avons observé quelques variations, dans la proportion des gaz du sang artériel, qui paraissaient dépendre de la race de l'animal sur lequel nous expérimentions. Cependant les animaux dont nous disposions n'étaient pas de race assez pure pour que nous puissions être bien catégoriques; aussi nous nous contenterons de faire une remarque qui présente quelque intérêt au point de vue du vêtement.

D'une façon générale, nous croyons pouvoir affirmer que les chiens à longs poils, très-fournis, appartiennent à la variété dont le sang artériel renferme le moins d'oxygène. Cette circonstance se rattache probablement aux combustions nécessairement moins actives chez ces animaux, grâce à la protection qu'ils doivent à leur épaisse fourrure. Les chiens qui se raprochent le plus des chiens de berger, les races à poils ras, ou celles à poils rudes et clair-semés, sont ceux qui donnent les plus fortes proportions d'oxygène par l'analyse des gaz du sang artériel.

Ce résultat est d'accord avec les observations de M. Ch. Martins ([1]) sur la température des oiseaux du nord de l'Europe. Il est évident que la déperdition de chaleur est moins grande chez les animaux bien protégés contre le rayonnement que chez les autres; en sorte que les combustions doivent être moins prononcées chez les premiers que chez les seconds, qui ne sont pas suffisamment abrités contre les intempéries. Comme conséquence, le sang de

---

([1]) Ch. Martins, *Sur la température des oiseaux palmipèdes*, dans le *Journal de Physiologie*, t. I, p. 23; 1858. — *Du Spitzberg au Sahara*, p. 333.

ceux-ci est plus oxygéné et leur allure est généralement plus vive.

Nous pourrions présenter une série d'analyses comparatives, mais nous préférons renvoyer aux tableaux du paragraphe suivant, d'autant plus qu'il y a lieu, dans cette question, de tenir compte de l'influence qu'il nous reste à examiner.

C. *Influence de l'âge.* — W. Edwards ([1]) a démontré que la chaleur produite par les jeunes vertébrés à sang chaud est assez faible pour que leur température soit en quelque sorte variable, lorsqu'ils sont placés dans un milieu relativement froid. Cet observateur a constaté encore que la facilité du refroidissement tient à ce que la quantité d'oxygène consommée par la respiration est moins considérable chez les animaux en bas âge. L'analyse des gaz du sang artériel démontre qu'une même quantité de ce liquide contient moins d'oxygène dans l'enfance que dans l'âge adulte, malgré la rapidité de la respiration pendant la période d'accroissement.

D'autre part, les recherches de MM. Andral et Gavarret ([2]) sur la quantité d'acide carbonique exhalée suivant l'âge, celles de Davy ([3]) sur la température propre des vieillards, prouvent que les combustions organiques diminuent à une période avancée de l'existence. Nos analyses montrent que ces faits coïncident avec une diminution de la quantité d'oxygène existant dans le sang artériel relativement à celle qui se rencontre vers l'époque moyenne de la vie.

([1]) W. Edwards, *Influence des agents physiques sur la vie*, p. 132 et 189.

([2]) Andral et Gavarret, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 129; 1843.

([3]) Davy, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIII, p. 178.

1° *Analyses des gaz du sang chez de jeunes chiens.*

	Expériences des 21 septembre 1869. A la naissance. Poids, 380gr. Temp. rect., 32°. Resp., 56. Sang artériel.	Expériences des 28 décembre 1869. A trois mois. Poids, 8kg. Resp., 34. Puls., 180. Sang artériel.
O	18,79	11,50
Az	2,25	1,50
CO^2	37,86	51,33

	Expériences des 23 mars 1871. A quatre mois. (Poils ras.) Poids, 4kg,700. Temp. rect., 39°,2. Resp., 22. Puls., 145. Sang artériel.	Sang veineux.	Expériences des 29 mars 1871. A cinq mois. (Très-velu.) Poids, 5kg,100. Temp. rect., 39°,4. Resp., 24. Puls., 150. Sang artériel.	Sang veineux.
O	16,74	9,30	15,58	6,73
Az	1,76	2,49	1,54	2,00
CO^2	49,77	54,88	50,93	55,36
Oxygène brûlé	7,44		8,85	

2° *Analyses des gaz du sang chez de jeunes adultes.*

	Expériences des 1er mai 1870. Poids, 13kg,500. Resp., 22. Sang artériel.	Expériences des 10 avril 1870. Poids, 7kg,200. Temp. rect., 39°,8. (Très-velu.) Sang artériel.
O	26,00	19,18
Az	1,50	1,62
CO^2	46,50	41,95

	Expériences des			
	24 mars 1870. Poids, 7kg. Temp. rect., 39°,5. (Poils ras.) Resp., 20.		3 avril 1870. Poids, 13kg,500. Resp., 16. Puls., 110.	
	Sang artériel.	Sang veineux.	Sang artériel.	Sang veineux.
O........	23,25	11,00	24,50	13,50
Az.......	2,25	2,00	2,00	2,45
CO^2......	45,50	53,25	50,75	61,25
Oxygène brûlé...	12,25		11,00	

3° *Analyses des gaz du sang chez des chiens adultes.*

	Expériences des	
	29 mai 1870. Poids, 7kg. Temp. rect., 39°,7. (Très-velu.)	19 juin 1870. Poids, 8kg. Temp. rect., 39°,2. (Poils rares.)
	Sang artériel.	Sang artériel.
O..............	16,75	20,45
Az.............	1,75	1,64
CO^2............	41,50	48,18

	Expériences des			
	11 août 1871. Temp. rect., 39°,3. Puls., 120. (Poils rares.) Poids, 17kg,500.		27 mars 1870. Temp. rect., 39,2. Resp., 16. (Très-velu.) Poids, 17kg.	
	Sang artériel.	Sang veineux.	Sang artériel.	Sang veineux.
O.......	26,05	17,21	17,25	9,90
Az......	2,45	2,02	2,50	2,25
CO^2.....	49,53	54,42	52,75	54,75
Oxygène brûlé....	8,84		7,35	

4° *Analyses des gaz du sang chez des chiens âgés.*

	Expériences des 20 mars 1870. Poids, 13kg,500. Temp. rect., 38°,2. Sang artériel.	Expériences des 14 juin 1870. Poids, 15kg. Resp., 17. Sang artériel.
O	22,50	20,75
Az.............	2,00	2,00
CO^2.............	51,50	57,25

	Expériences des 18 avril 1871. Poids, 7kg,900. Temp. rect., 38°,7. Puls., 100.		Expériences des 21 juillet 1871. Poids, 13kg,800. Temp. rect., 39°. Resp., 14. Puls., 90.	
	Sang artériel.	Sang veineux.	Sang artériel.	Sang veineux.
O........	17,91	11,72	18,84	13,44
Az.......	2,22	2,49	2,45	2,22
CO^2	48,14	54,72	49,30	56,74
Oxygène brûlé....	6,19		5,40	

Les analyses du sang artériel aux différents âges indiquent une moindre proportion d'oxygène aux limites extrêmes de l'existence. Les adultes jeunes sont à la période de la vie qui donne les chiffres maxima, exprimant la quantité d'oxygène introduit dans la circulation. En deçà il y a diminution rapide, au delà diminution lente du volume de l'oxygène renfermé dans le sang artériel.

La diminution de l'oxygène dans le sang des artères, surtout pendant la période de croissance, coïncide avec une respiration très-accélérée. Nous avons recherché à quelle cause on pouvait rattacher cette absorption moins

prononcée en désaccord avec la fréquence des respirations. Les variations de la densité du sang, suivant l'âge, ont attiré notre attention et nous croyons qu'on doit attribuer la diminution de l'oxygène dans le sang artériel, pendant l'enfance et la vieillesse, aux différences de densité que présente le liquide sanguin, pris chez des animaux à jeun.

Densité du sang de la carotide

	Chez de jeunes sujets.	Chez des adultes.		A un âge avancé.
A la naissance..	1048,72	1054,56	1059,64	1052,32
A trois mois....	1041,26	1056,75	1060,64	1050,82

La densité du sang, variable aux différentes époques de la vie, tient en grande partie à la quantité de globules sanguins qui s'y rencontrent; car les globules rouges sont des particules pesantes en suspension dans un liquide de moindre densité. De plus, le poids même des globules paraît dépendre de l'hémoglobine qui entre dans leur composition, le stroma de la cellule sanguine étant albumineux comme le plasma. Les différences de densité du sang sont donc subordonnées en quelque sorte à la proportion d'hémoglobine qui s'y trouve; or l'hémoglobine est la substance dont l'affinité pour l'oxygène constitue la propriété spéciale des globules rouges.

La conséquence de ces réflexions, c'est que le sang des jeunes sujets et des vieux, à jeun, fixe moins d'oxygène, parce qu'il renferme moins de globules colorés par l'hémoglobine. On sait, en effet, que les corpuscules rouges sont plus nombreux pendant la vie fœtale qu'un certain temps après la naissance [1]; devenus plus rares dans la

(1) Robin, *Leçons sur les humeurs*, p. 41; et Denis, *Mémoire sur le sang*, p. 100 et 123.

période de croissance, ils augmenteraient en nombre vers l'âge adulte pour diminuer ensuite. L'activité de la respiration, chez les jeunes animaux, serait donc appelée à suppléer jusqu'à un certain point à la pauvreté du sang en hémoglobine. Une compensation analogue se produirait à un âge avancé; car Quetelet ([1]) a trouvé comme moyenne de la fréquence des respirations chez l'homme, par minute : 18,7 de vingt à vingt-cinq ans, 16 de vingt-cinq à trente ans, 18,1 de trente à cinquante ans.

Les analyses du sang veineux, que nous avons placées en regard de celles du sang artériel, prouvent que les combustions organiques ont une intensité variable suivant l'âge des animaux. Les combustions vont en croissant jusqu'à l'époque adulte, moment où elles diminuent avec le progrès des années. La courbe qui représenterait graphiquement ces différences correspondrait à peu près à celle qui mesurerait l'intensité de l'hématose aux différents âges. L'oxygénation moins parfaite du sang artériel, au début et au déclin de la vie, explique cette diminution des oxydations intimes; car, en parlant de la température extérieure, nous avons montré que l'arrivée d'un sang moins oxygéné au contact des tissus modère rapidement l'intensité des combustions interstitielles.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Nous avons donné nos conclusions particulières à l'occasion de chacune des influences que nous avons étudiées jusqu'ici. Arrivés au terme de ces recherches sur les gaz du sang artériel, à l'état physiologique, nous croyons devoir résumer les résultats que nous avons obtenus. Cette révision s'applique aux causes qui facilitent ou gênent la dissolution des gaz, oxygène et acide carbonique, dans le sang.

([1]) *Essai de Physique sociale*, t. XI. p. 86; 1835.

I. Les variations dans la quantité d'oxygène absorbé par les globules sanguins sont de tous les instants. Avant d'avoir saisi le mécanisme de ces oscillations, nous étions enclins à nier toute espèce d'équilibre stable dans la proportion de ce gaz contenue dans le sang artériel. Aujourd'hui, au contraire, ce qui nous frappe, c'est l'harmonie qui préside à l'hématose. Les différentes causes qui peuvent intervenir, soit pour augmenter, soit pour diminuer le degré d'oxygénation du sang, tendraient toujours à se compenser. Nous examinerons : A les causes multiples qui régissent l'absorption de l'oxygène, B les effets de leur superposition.

A. L'étude des quantités d'oxygène mises en circulation démontre que les globules sanguins ne sont que des agents de transport, dont l'intervention est toute passive. Ils empruntent leur propriété spéciale à l'hémoglobine, et l'affinité de cette substance pour l'oxygène n'est jamais plus grande, jamais moins grande. Les globules rouges, dans les conditions normales, n'auraient qu'une action de présence et de nombre, en dehors de laquelle la proportion de gaz qu'ils fixent et transportent serait subordonnée à des circonstances extérieures, indépendantes de ces organismes cellulaires. Les causes qui modifient la propriété fonctionnelle des hématies peuvent se classer sous l'un ou l'autre des chefs suivants :

1° *Endosmose gazeuse*, pur phénomène de solubilité, lorsqu'elle se produit au travers des membranes animales humides. Elle est variable avec la température et la pression atmosphérique. Prise isolément, l'endosmose de l'oxygène est activée par le froid et modérée par la chaleur ou par une diminution de la pression barométrique.

2° *Rhythme respiratoire.* Il peut être modifié dans sa fréquence ou son intensité. L'ampleur des respirations, plus encore que leur rapidité, élève la quantité d'oxygène absorbée par le sang. Ce résultat est mis en évidence par

l'analyse des gaz, après la section et l'irritation de l'extrémité centrale des nerfs pneumogastriques.

3° *Circulation.* La rapidité du cours du sang dans les capillaires pulmonaires exerce une action directe sur l'intensité de l'hématose. Le sang qui vient de subir le contact de l'air dans les voies respiratoires est moins artérialisé quand la circulation est plus rapide. La composition du sang artériel, retiré du vaisseau pendant qu'on électrise l'extrémité périphérique d'un pneumogastrique, démontre l'influence des fonctions du cœur sur l'absorption de l'oxygène, indépendamment des mouvements respiratoires.

Un autre effet de la circulation consiste dans la répartition inégale des globules, suivant la vitesse du sang dans les différentes artères. Les artérioles où le courant est ralenti contiennent un sang moins dense et moins riche en oxygène. Les variations qui se lient à cette cause pourraient être rangées dans la catégorie suivante.

4° *Le nombre des globules sanguins* est une dernière circonstance capable de faire varier la quantité d'oxygène introduite dans le sang. La proportion de ce gaz croît dans le sang artériel lorsque le nombre des éléments fixateurs est plus considérable. Le fait s'observe aux différents âges; ce sont les adultes encore jeunes qui ont le sang le plus dense et le plus oxygéné. De plus, à égalité d'âge, le sang artériel des animaux de grande taille est d'une densité supérieure et renferme plus d'oxygène que celui des individus de petite taille de la même race.

Une diminution de densité produit un effet inverse. Le volume d'oxygène contenu dans le sang des artères diminue parallèlement au nombre des globules rouges, à la suite des hémorrhagies abondantes, par une diète prolongée ou dans les petits vaisseaux. Il diminue encore lorsqu'il se produit un état de dilution du sang, consécutivement à l'absorption des aliments et des boissons. Cette

introduction d'un liquide dans la circulation revient à une raréfaction des globules sanguins. D'après cette remarque, les variations dues au nombre seraient tantôt apparentes, tantôt réelles.

B. Le second point sur lequel nous voulions attirer l'attention, c'est l'espèce d'équilibre qui tend à s'établir entre les différentes causes d'artérialisation, quelles que soient les influences cosmiques ou biologiques auxquelles les animaux sont soumis, c'est-à-dire qu'à côté d'une cause d'augmentation de l'oxygène fixé par le sang artériel se placent toujours des causes de moindre absorption. La composition du sang, à un moment donné, n'est qu'une résultante provenant de la superposition des phénomènes multiples qui régissent l'absorption de l'oxygène.

Ainsi, au point de vue de l'hématose, il y a antagonisme entre la fréquence de la respiration et la rapidité de la circulation. Lorsque ces deux fonctions s'accélèrent ou se ralentissent simultanément, ce qui est le cas ordinaire, l'une facilite toujours l'absorption de l'oxygène de l'air, que l'autre entrave plus ou moins. Le fait s'observe spécialement pendant le travail musculaire ou le sommeil, mais l'influence de la respiration prédomine généralement. L'accélération ou le ralentissement de la circulation n'agirait que comme modérateur de l'action inverse du rhythme respiratoire. La forte diminution de la quantité d'oxygène en dissolution dans le sang, après des saignées répétées, nous avait mis sur la voie de cet antagonisme; la fréquence des pulsations et la rareté des respirations, consécutives à de petites pertes de sang, étaient une double cause de désoxygénation du sang artériel.

Une semblable opposition existe entre le nombre des globules rouges et le rhythme que prend la respiration. Chez les sujets jeunes ou âgés, la respiration devient plus rapide et le nombre des globules est moins grand; chez les gros animaux de même race, la respiration est plus

lente et le sang est plus riche en globules rouges ; enfin, pendant la digestion, le sang se dilue en même temps que la respiration s'accélère. Une influence paraît donc neutraliser l'autre, au moins en partie; d'où résulte l'impossibilité de variations excessives, dans la quantité d'oxygène absorbée par le sang.

Un équilibre plus ou moins parfait s'établit également lorsque la température extérieure s'abaisse. L'endosmose pulmonaire tend alors à introduire et introduit effectivement plus d'oxygène dans le sang; mais les respirations deviennent un peu plus rares, ce qui balance en partie l'action considérable de la température ambiante sur la solubilité des gaz. Même remarque lorsque la pression atmosphérique varie : l'absorption de l'oxygène par l'endosmose augmente avec la pression extérieure, mais la respiration se ralentit sous cette même influence; on dit même qu'elle peut se suspendre, comme chez les animaux placés dans une atmosphère d'oxygène pur.

Les remarques précédentes s'appliquent aux animaux à température constante; pour les animaux à température variable, elles seraient également vraies, mais il faut ajouter que l'élévation de la température propre, chez les vertébrés à sang froid, produit une accélération très-prononcée des respirations. Cette accélération, cause évidente d'artérialisation plus complète, lutte contre les effets antagonistes d'une circulation plus rapide et contre le ralentissement de l'endosmose pulmonaire, la dissolution de l'oxygène étant plus difficile dans un liquide plus chaud. L'opposition entre la fréquence des respirations et l'endosmose gazeuse est surtout remarquable; car la respiration a une action prépondérante, lorsque la chaleur animale subit des variations; tandis que l'endosmose exerce son action spéciale dans toute sa plénitude chez les vertébrés à température à peu près constante.

II. L'étude des gaz du sang artériel serait incomplète

si l'on négligeait l'acide carbonique qui s'y trouve quelquefois en proportion considérable. Cette proportion dépend certainement de l'intensité des combustions organiques; diverses circonstances les exagèrent : tels sont le travail musculaire, un surcroît de chaleur animale, mais on doit remarquer, en dernière analyse, que l'augmentation des oxydations intimes est toujours subordonnée à un apport plus considérable d'oxygène. Lorsque le sang qui se rend aux tissus est plus oxygéné, à l'instant les combustions deviennent plus actives; la réciproque est également vraie. Nous avons pu nous convaincre de cette relation en faisant varier la température de l'air inspiré, les autres conditions restant les mêmes.

On ne saurait admettre, cependant, que la quantité d'acide carbonique augmente dans le sang artériel ou veineux immédiatement après l'accroissement des combustions interstitielles. Un travail soutenu, ou une élévation de la température animale, rend les oxydations plus actives; mais l'acide carbonique en dissolution ne s'élève pas tout d'abord : ce n'est que plus tard, une demi-heure, une heure après l'expérience, que cet acide apparaît en quantité notable. L'acide carbonique exige donc du temps pour se produire dans l'organisme; des produits acides, fixes, précèdent son apparition dans le sang, l'acide carbonique étant le degré d'oxydation le plus avancé des substances carburées de l'économie.

En dehors de l'intensité des combustions, le rhythme respiratoire joue aussi son rôle. Vierordt a démontré que l'accélération de la respiration entraîne une augmentation du chiffre de l'acide carbonique, éliminé par les voies respiratoires. Il était naturel que la quantité d'acide carbonique contenu dans le sang diminuât lorsque son élimination augmentait : aussi à une respiration très-fréquente correspond un sang artériel pauvre en acide carbonique; à une respiration lente, au contraire, un sang

plus chargé de ce gaz. Cette influence est toujours très-accusée; les suivantes n'interviennent que comme complément.

Lorsque la pression atmosphérique s'élève, la quantité d'acide carbonique augmente dans le sang artériel; lorsqu'elle s'abaisse, cette quantité diminue. Il semble que les variations de pression agissent sur le résidu d'acide carbonique contenu dans l'air stationnaire des poumons et modifient sa solubilité dans le liquide sanguin.

Le dégagement d'acide carbonique est encore moins complet quand la température du sang s'abaisse. Cependant les combustions diminuent parallèlement à la chaleur animale; mais la majeure partie de l'acide carbonique formé antérieurement reste en dissolution dans le sang artériel refroidi. Cette accumulation s'accuse presque aussi vivement après la mort par refroidissement que dans les cas d'asphyxie par excès d'acide carbonique dans l'air respiré. Au contraire, si la température animale est élevée artificiellement, le sang artériel contient très-peu d'acide carbonique, bien que les combustions soient excessives. L'issue de ce gaz est alors facilitée, d'un côté par la température élevée du sang, ce qui diminue sa solubilité, de l'autre par l'accélération des respirations qui facilitent sa diffusion dans l'atmosphère.

SUR LE PHÉNANTHRÈNE;

PAR M. C. GRAEBE (¹).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Le phénanthrène est un carbure d'hydrogène isomérique, avec l'anthracène $C^{14}H^{10}$. M. Glaser a réussi, il y a quelque

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII, p. 131 (nouvelle série, t. XCI, mai 1873).

temps, à le séparer, à l'état de pureté, de l'anthracène brut. M. Graebe, qui l'avait rencontré de son côté, en a établi l'isomérie avec ce dernier carbure d'hydrogène. MM. Ostermayer et Fittig l'ont retiré directement du goudron de houille, et étaient arrivés, indépendamment des observateurs précédents, à reconnaître sa vraie composition. Le nom de *phénanthrène* est de M. Fittig.

Le phénanthrène dérive du stilbène par la perte de 2 atomes d'hydrogène. Les formules suivantes expriment la constitution de ces deux carbures d'hydrogène :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5 - CH \\ \qquad\quad\;\; \| \\ C^6H^5 - CH \end{array}\right\} \text{stilbène.}$$

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^4 - CH \\ \;\;| \qquad\quad \| \\ C^6H^4 - CH \end{array}\right\} \text{phénanthrène.}$$

Préparation du phénanthrène. — L'auteur l'a retiré d'un produit qui avait été séparé, par M. Glaser, de l'anthracène brut, et qui se présentait sous forme d'une masse cristalline jaune, brunâtre, fusible un peu au-dessous de 100 degrés, et passant à la distillation entre 310 et 360 degrés. On en sépare le phénanthrène (bouillant à 340 degrés) par distillation fractionnée et par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Un procédé plus sûr consiste à dissoudre le produit brut, avec $1\frac{1}{3}$ partie d'acide picrique, dans de l'huile de goudron (bouillant de 100 à 140 degrés). Par le refroidissement de la solution bouillante, la combinaison picrique cristallise. On la lave à l'eau, on la sèche, on la pulvérise et on la décompose par l'ammoniaque ou par la soude. Le carbure d'hydrogène séparé est purifié par distillation ou par cristallisation dans l'alcool.

Propriétés du phénanthrène. — Ce carbure ressemble beaucoup à l'anthracène ; il cristallise de ses solutions en tables incolores, douées d'une fluorescence bleue plus faible que celle de l'anthracène. Il fond à 100 degrés (la boule et

la colonne mercurielle étant immergées). Il bout à 340 degrés (la colonne mercurielle plongeant dans la vapeur). Il est peu soluble dans l'alcool froid, 1 partie de phénanthrène exigeant, pour se dissoudre, 48 à 50 parties d'alcool à 95 degrés C. et à la température de 13 à 14 degrés. Il est plus soluble dans l'alcool bouillant. L'éther, la benzine et le sulfure de carbone le dissolvent abondamment. Le phénanthrène peut être sublimé en lamelles, mais difficilement : les cristaux sublimés sont petits.

Sous l'influence des réactifs oxydants, le phénanthrène donne facilement une quinone : il ressemble en cela à l'anthracène. Il se rapproche de la naphtaline par la tendance qu'il possède à former des composés nitrogénés, sous l'influence de l'acide nitrique, et des dérivés sulfoconjugués par l'action de l'acide sulfurique.

Picrate de phénanthrène $C^{14}H^{10} + C^6H^2(AzO^2)^3,OH$. — Se sépare en aiguilles fines par le mélange des solutions alcooliques froides des deux corps, et en longs prismes par le refroidissement de leurs solutions bouillantes dans l'alcool ou dans la benzine. La couleur des cristaux varie de l'orangé au jaune d'or.

Phénanthrène-quinone $C^{14}H^8(O^2)''$. — Ce corps se forme par l'action de l'acide chromique sur le phénanthrène. On dissout le carbure d'hydrogène dans 4 à 5 parties d'acide acétique glacial chaud, et l'on ajoute peu à peu une solution de 2,2 parties d'acide chromique dans l'acide acétique glacial. La température du mélange s'élève; on porte à l'ébullition pour terminer la réaction; on ajoute ensuite de l'eau qui sépare une masse cristalline orangée : c'est la quinone. On la purifie par cristallisation dans l'acide acétique glacial.

La phénanthrène-quinone cristallise de ses solutions en longs prismes orangé foncé. Elle fond à 205 degrés et distille à 368. En la chauffant brusquement, on parvient à la sublimer, mais plus difficilement que l'anthraqui-

none. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool la dissout modérément, mieux à chaud qu'à froid; l'éther, la benzine et l'acide acétique glacial plus abondamment.

L'acide sulfureux, en solution aqueuse, la convertit assez facilement, surtout à 100 degrés, en phénanthrène-hydroquinone. La réduction de la phénanthrène-quinone s'effectue aisément sous l'influence de la poudre de zinc et de la soude caustique. La solution filtrée étant exposée à l'air, il se sépare d'abord un corps vert; c'est probablement la combinaison sodique de la phénanthrène-quinhydrone, produit intermédiaire entre la quinone et l'hydroquinone. Peu à peu cette combinaison se convertit en phénanthrène-quinone.

Sous l'influence de la poudre de zinc et à une température élevée, la phénanthrène-quinone est réduite à l'état de phénanthrène.

L'acide sulfurique ordinaire dissout la phénanthrène-quinone en formant une liqueur brune, dont l'eau précipite la quinone non altérée. L'acide sulfurique anhydre convertit cette dernière en acides sulfoconjugués. A 100 degrés, il se forme principalement de l'acide bisulfoconjugué. Ce dernier, fondu avec la potasse, ne donne pas de produits colorés correspondant à l'alizarine. L'acide nitrique concentré dissout à chaud la phénanthrène-quinone sans l'altérer. Un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique la convertit en un dérivé dinitré

$$C^{14}H^{6}\left\{\begin{matrix}(O^{2})''\\(AzO^{2})^{2}\end{matrix}\right.$$

cristallisable en paillettes jaunes, brillantes et fusibles à 280 degrés.

Chauffée avec une solution de potasse d'une densité de 1,3, la phénanthrène-quinone se convertit en phénanthrène-hydroquinone ; lorsqu'on prolonge l'ébullition, il

passe du diphényle. Cette réaction est encore plus complète lorsqu'on remplace la solution de potasse par la chaux sodée :

$$C^{14}H^{8}O^{2} + 4NaOH = C^{12}H^{10} + 2Na^{2}CO^{3} + H^{2}.$$

Sous l'influence des agents d'oxydation la phénanthrène-quinone est convertie en *acide diphénique*

$$\begin{array}{l} C^{6}H^{4}(CO^{2}H) \\ | \\ C^{6}H^{4}(CO^{2}H), \end{array}$$

ainsi que l'ont constaté MM. Ostermayer et Fittig.

Phénanthrène-hydroquinone $C^{14}H^{8}(OH)^{2}$. — La phénanthrène-quinone est facilement réduite par l'acide sulfureux. On chauffe la quinone à 100 degrés, en tubes scellés, avec une solution d'acide sulfureux. Par le refroidissement, l'hydroquinone cristallise en longues aiguilles incolores. La réduction est encore plus facile avec une solution alcoolique; elle se fait à froid et, lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution alcoolique, l'hydroquinone se sépare sous forme d'aiguilles ou de prismes incolores. On les recueille sur un filtre dans lequel on fait arriver de l'acide carbonique et on les dessèche à l'abri du contact de l'air. La phénanthrène-hydroquinone est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud. Bouillie en solution aqueuse, au contact de l'air, elle s'oxyde et laisse déposer d'abord des cristaux bruns de phénanthrène-quinhydrone; plus tard la phénanthrène-quinone est régénérée. A l'abri du contact de l'air, elle se dissout dans des lessives alcalines et en est précipitée sans altération par les acides. La solution alcaline, généralement jaune brunâtre ou rougeâtre, laisse déposer, lorsqu'elle est exposée au contact de l'air, un précipité vert qui est probablement un sel de potassium ou de sodium de la phénanthrène-quinhydrone.

Les agents d'oxydation, tels que le chlorure ferrique, l'acide nitrique et l'acide chromique, convertissent la phé-

nanthrène-hydroquinone, d'abord en un produit intermédiaire brun, la phénanthrène-quinhydrone, et puis en phénanthrène-quinone. L'acide acétique anhydre s'y combine à 140 ou 150 degrés en y introduisant deux groupes acétyliques.

Le composé acétylique $C^{14}H^{8}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$ cristallise de la benzine en tables incolores. Il fond à 202 degrés.

L'auteur décrit des combinaisons de phénanthrène-quinone avec les bisulfites de sodium et de potassium.

La première renferme $C^{14}H^{8}O^{2} + NaHSO^{3} + 2H^{2}O$.

Acide phénanthrène-sulfureux $C^{14}H^{9}.SO^{3}H$. — Cet acide se forme en même temps qu'une petite quantité de l'acide bisulfoconjugué, lorsqu'on chauffe le phénanthrène à 100 degrés avec son poids d'acide sulfurique concentré. On le convertit en sel de baryum ou de plomb qu'on purifie par cristallisation. L'acide lui-même est une masse cristalline soluble dans l'eau. Son sel de calcium

$$(C^{14}H^{9}SO^{3})^{2}Ca + 4H^{2}O$$

cristallise en petites aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau chaude.

Le sel de plomb $(C^{14}H^{9}SO^{3})^{2}Pb + 2H^{2}O$ cristallise confusément.

Réduction du phénanthrène. — Tandis que l'anthracène fixe facilement 2 atomes d'hydrogène, se distinguant par cette propriété de la benzine et de la naphtaline, le phénanthrène se rapproche au contraire de ce dernier carbure d'hydrogène : il est inaltérable sous l'influence de l'amalgame de sodium et ne fixe 4 atomes d'hydrogène que par l'action de l'acide iodhydrique à 200 degrés. Le *tétrahydrure de phénanthrène* $C^{14}H^{14}$ qui résulte de cette réaction est un liquide doué d'une odeur particulière, mais faible. Il est peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther, dans le sulfure de

carbone. Dissous dans l'acide acétique glacial et oxydé par l'acide chromique, il se convertit en phénanthrène-quinone.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique à une température supérieure à 240 degrés, le phénanthrène donne des carbures plus riches en hydrogène, parmi lesquels on a isolé le carbure $C^{14}H^{18}$ bouillant au-dessous de 300 degrés.

Dérivés nitrogénés du phénanthrène. — L'auteur signale un dérivé mononitré $C^{14}H^{9}(AzO^{2})$ et un dérivé binitré $C^{14}H^{8}(AzO^{2})^{2}$, qui prennent naissance par l'action de l'acide nitrique d'une densité de 1,5 sur le phénanthrène, le premier lorsqu'on a soin de refroidir, le second à chaud.

Synthèse du phénanthrène. — Il existe entre le phénanthrène et le stilbène la même relation qu'entre la diphénylamine et le carbazol ([1]).

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^5-CH \\ \quad\ \ \| \\ C^6H^5-CH \end{matrix}}_{\text{Stilbène.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^6H^4-CH \\ |\qquad\ \ \| \\ C^6H^4-CH \end{matrix}}_{\text{Phénanthrène.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!AzH}_{\text{Diphénylamine.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!AzH}_{\text{Carbazol.}}$$

De même que ce dernier corps résulte de l'action de la chaleur sur la diphénylamine, par une perte de H^2 et la soudure des deux groupes phényliques, de même on voit se former du phénanthrène par l'action de la chaleur sur le stilbène, ce dernier carbure perdant, dans cette réaction, 2 atomes d'hydrogène et les 2 groupes phényliques se soudant l'un à l'autre. Les 2 atomes d'hydrogène ne se dégagent pas dans cette réaction, mais se portent sur une

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 560.

autre molécule de stilbène, et transforment ce dernier en toluène, selon l'équation

$$3C^{14}H^{12} = 2C^{14}H^{10} + 2C^7H^8.$$

L'identité du phénanthrène, ainsi obtenu avec le phénanthrène ordinaire, a été contrôlée par l'examen de la combinaison picrique et par la transformation du carbure synthétique en phénanthrène-quinone et en phénanthrène-hydroquinone.

Le dibenzyle lui-même

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 \\ \qquad\quad\ | \\ C^6H^5 - CH^2 \end{array}$$

se convertit en toluène et en phénanthrène lorsqu'on le fait passer à travers un tube de verre, rempli de fragments de verre et chauffé au rouge dans un fourneau à combustion

$$3C^{14}H^{14} = C^{14}H^{10} + 4C^7H^8.$$

SUR LE PHÉNANTHRÈNE;

PAR M. HAYDUCK [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

M. Limpricht fait connaître dans cette Note que, dans l'été de 1872, 500 grammes d'anthracène brut ayant été traités au laboratoire de Greifswalde, on y a rencontré un carbure d'hydrogène isomérique avec l'anthracène, plus soluble dans l'alcool que ce dernier et fusible à environ

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII, p. 177 (nouvelle série, t. XCI, nos 2 et 3, juin 1873).

100 degrés. A la même époque, le même carbure a été rencontré dans un mélange de carbures d'hydrogène solides provenant de l'usine qui avait fourni à MM. Graebe et Liebermann les matériaux de la préparation du chrysène et du pyrène. M. Hayduck a retiré le phénanthrène de ce mélange et a préparé quelques-uns de ses dérivés. Nous donnons ici le procédé de purification qu'il a employé.

La matière première était une poudre d'un vert sale, imprégnée de goudron; on l'a fait digérer à plusieurs reprises avec de l'alcool froid, en exprimant chaque fois le résidu. Les liqueurs alcooliques chargées de goudron avaient dissous en même temps des carbures solides. On a chassé l'alcool, et l'on a distillé le résidu dans des cornues lutées. A la fin de la distillation, il a passé des carbures solides qui ont été traités comme le résidu épuisé par l'alcool. Ce dernier a été soumis à l'ébullition à plusieurs reprises avec de l'alcool à 85 degrés C. aussi longtemps que celui-ci s'est chargé de produits solubles : ce qui restait était de l'anthracène mêlé d'une petite quantité de chrysène; les solutions alcooliques renfermaient encore de l'anthracène et ce dernier était contenu dans les cristaux déposés par le refroidissement. On les a épuisés de nouveau avec de l'alcool à 85 degrés C., et l'on a recommencé ce traitement à plusieurs reprises. Le phénanthrène, plus soluble que l'anthracène, est finalement resté en dissolution dans l'eau mère alcoolique froide. On l'a obtenu en distillant l'alcool : dans le cas où le résidu possédait un point de fusion très-supérieur à 100 degrés, on recommençait les traitements à l'alcool à 85 degrés; dans le cas contraire, on purifiait le phénanthrène brut en ajoutant à sa solution alcoolique chaude une solution alcoolique d'acide picrique (*voir* le Mémoire précédent, p. 541).

D'après M. Hayduck, le point de fusion du phénanthrène pur est situé à 96 degrés.

Ce chimiste décrit la combinaison picrique de ce car-

bure d'hydrogène (*voir* p. 542). Il a préparé un dibromure de phénanthrène $C^{14}H^{10}Br^2$, composé cristallisable qu'il obtient en traitant, par une quantité convenable de brome, du phénanthrène dissous dans le sulfure de carbone, la solution étant refroidie à la glace. Ce sont des prismes aplatis, à quatre pans, fusibles à 98 degrés, dégageant de l'acide bromhydrique avec un fort bouillonnement : il se forme ainsi du *phénanthrène bromé*, $C^{14}H^9Br$, qui forme, à l'état de pureté, des prismes minces, incolores, fusibles à 63 degrés et sublimables sans décomposition.

L'auteur décrit aussi les dérivés dibromé et tribromé du phénanthrène ainsi que la phénanthrène-quinone. Il signale, enfin, un isomère de ce dernier corps.

SUR QUELQUES CORPS APPARTENANT AU GROUPE DU CAMPHRE. CONSTITUTION DU CAMPHRE;

Par M. A. KEKULÉ.

(Extrait par M. Ad. Wurtz.)

Après avoir indiqué les formules de constitution que MM. V. Meyer, Hlasiwetz, Kachler, Wreden ont proposées pour le camphre, l'auteur indique les points suivants comme devant servir de base à une conception sur la constitution de ce corps. En premier lieu, il faut prendre en considération la nature indifférente du camphre, ensuite sa transformation en un corps faisant fonction d'alcool, le bornéol, en troisième lieu la formation de l'acide campholique monobasique par l'action des alcalis sur le camphre, enfin la transformation de ce corps en acide camphorique

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. VI, p. 929; juillet 1873.

bibasique par l'action des oxydants véritables. En outre, il ne faut pas oublier que le camphre se convertit facilement en cymène, c'est-à-dire en un carbure d'hydrogène dérivant de la benzine, par la substitution d'un groupe méthyle et d'un groupe propyle (ou isopropyle) à 2 atomes d'hydrogène. En s'appuyant sur ces diverses données, on est conduit à adopter pour le camphre la formule suivante :

$$\begin{array}{ccc} & C^3H^7 & \\ & | & \\ & CH & \\ / & & \backslash \\ H^2C & & CH^2 \\ | & & | \\ HC & & CO \\ \backslash\backslash & & / \\ & C & \\ & | & \\ & CH^3 & \end{array}$$

D'après cela, la molécule du camphre renfermerait un groupe CO : ce corps ne serait pas une aldéhyde, mais une acétone. Si dans cette formule les positions relatives du méthyle et du propyle peuvent être considérées comme définitivement fixées, il n'en est pas ainsi en ce qui concerne la position de l'atome d'oxygène et le lieu de la liaison double (marquée par le signe =). Plusieurs hypothèses sont possibles à cet égard. Quoi qu'il en soit, en adoptant la formule ci-dessus pour le camphre, on est conduit aux formules suivantes pour ses principaux dérivés, le bornéol, l'acide campholique, l'acide camphorique.

$$\begin{array}{ccc} & C^3H^7 & \\ & | & \\ & CH & \\ / & & \backslash \\ H^2C & & CH^2 \\ | & & | \\ HC & & CH.OH \\ \backslash\backslash & & / \\ & C & \\ & | & \\ & CH^3 & \end{array}$$

Bornéol.

$$\begin{array}{ccc} & C^3H^7 & \\ & | & \\ & CH & \\ / & & \backslash \\ H^2C & & CH^3 \\ | & & \vdots \\ HC & & CO^2H \\ \backslash\backslash & & / \\ & C & \\ & | & \\ & CH^3 & \end{array}$$

Acide campholique.

$$\begin{array}{ccc} & C^3H^7 & \\ & | & \\ & CH & \\ / & & \backslash \\ H^2C & & CO^2H \\ | & & \vdots \\ HC & & CO^2H \\ \backslash\backslash & & / \\ & C & \\ & | & \\ & CH^3 & \end{array}$$

Acide camphorique.

On sait que le sulfure de phosphore convertit le camphre en cymène. Un produit intermédaire de cette réaction est le thiocymène récemment décrit par M. Flesch. La formation de ce corps montre que le camphre offre une relation intime avec le cymène.

Désirant trouver un nouvel argument en faveur de la formule proposée pour le camphre, MM. Fleischer et Kekulé ont essayé de convertir ce corps en oxycymène, composé correspondant au thiocymène, $C^{10}H^{14}S$. Ces deux dérivés renferment, le premier le groupe OH, le second le groupe SH à la place de l'atome d'oxygène du camphre.

```
      C³H⁷                  C³H⁷
       |                     |
       CH                    C
      /  \                 //  \
   H²C    CH²            HC     CH
    |      |              |     ||
   HC     C=O            HC     C.OH
     \\  /                 \\  /
       C                     C
       |                     |
      CH³                   CH³
```

Camphre. Oxycymène.

Cette transformation du camphre peut être effectuée à l'aide de l'iode qui, en lui enlevant 2 atomes d'hydrogène, le convertit en oxycymène, véritable phénol possédant la constitution ci-dessus indiquée. Pour cela on opère de la manière suivante : du camphre est chauffé pendant longtemps dans un appareil à reflux avec $\frac{1}{5}$ de son poids d'iode ; le tout est distillé ensuite jusqu'à ce que le thermomètre marque 170 degrés dans la vapeur. Le résidu de la distillation est épuisé par une lessive de soude caustique, la liqueur séparée d'une matière résineuse est épuisée à plusieurs reprises avec de l'éther, puis l'oxycymène dissous dans l'alcali est précipité par l'acide chlorhydrique. On le purifie par distillation. C'est une huile un peu épaisse qui ne se concrète pas à — 25° et qui distille entre + 231°

et 232°. Son odeur rappelle celle des phénols. Chauffé, il exhale des vapeurs irritantes. Il se dissout dans les alcalis. Sa composition est exprimée par la formule $C^{10}H^{14}O$.

Traité par le pentasulfure de phosphore il se convertit en cymène et en thiocymène qui passent à la distillation et qui peuvent être séparés par une lessive de soude, laquelle dissout le thiocymène. Ce dernier corps est identique avec le produit obtenu par M. Flesch. La transformation de l'oxycymène en thiocymène prouve bien que ces deux corps possèdent une constitution analogue : l'oxycymène dérivant du camphre renferme le groupe oxhydryle là où le thiocymène renferme le groupe sulfhydryle. Cet oxycymène ainsi formé directement avec le camphre est d'ailleurs identique avec le cymophénol, que MM. Pott et H. Müller ont préparé avec l'acide cyménosulfureux.

En terminant, ces auteurs mentionnent un iodhydrate de camphre formé par l'union directe des deux corps. Les cristaux de ce corps fument à l'air et sont déliquescents.

NOUVELLES COMBINAISONS ORGANIQUES ET NOUVELLES MÉTHODES POUR LES PRÉPARER;

Par M. F. PFANKUCH [1].

(Extrait par M. Ad. Wurtz.)

I. — Cyanoforme et acide méthine-tricarbonique.

Le but de ces recherches était la préparation de l'acide méthine-tricarbonique

$$C^4H^4O^6 = CH \begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \\ CO^2H \end{cases}$$

[1] *Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. VI, p. 97.

On pouvait l'obtenir en partant du cyanoforme

$$CH \begin{cases} CAz \\ CAz \\ CAz \end{cases}$$

Il s'agissait donc de préparer d'abord ce dernier composé qui correspond au chloroforme $CHCl^3$ et qui prend naissance, d'après M. Fairlie, lorsqu'on chauffe une solution alcoolique de cyanure de potassium avec du chloroforme. Cette réaction est incomplète, ainsi que celle du chloroforme sur le cyanure d'argent; mais, lorsqu'on fait réagir, dans des tubes scellés, de l'iodoforme sur du cyanure de mercure en présence de l'alcool, à une température de 120 degrés, la réaction s'accomplit dans le sens indiqué, et l'on obtient une combinaison de cyanoforme et d'iodure de mercure, qui se dépose en cristaux après le refroidissement des tubes, et dont une partie reste en dissolution dans l'alcool. Les cristaux, purifiés par une nouvelle dissolution dans l'alcool, présentent la composition

$$2\,CH(CAz)^3 + 3\,HgI^2.$$

Ce corps se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on le traite pendant longtemps par le sulfure d'ammonium, on obtient, indépendamment du sulfure de mercure, une combinaison ammoniacale correspondant à la combinaison mercurique : elle renferme

$$CH(CAz)^3 + 3\,H^4AzI.$$

Le cyanoforme donne, avec d'autres iodures, des combinaisons analogues aux précédentes. Il possède une telle tendance à s'unir à l'iode, qu'on n'a pas réussi, jusqu'à présent, à le séparer de ces combinaisons doubles. On a été plus heureux en le préparant par double décomposition avec le cyanure de potassium et le chloroforme. On introduit le

cyanure de potassium bien pulvérisé dans des tubes avec le chloroforme, et l'on chauffe les tubes bien scellés à 120 ou 130 degrés. On reprend le résidu par l'alcool absolu qui dissout le cyanoforme et l'abandonne après l'évaporation sous forme d'une masse solide, jaunâtre, sans apparence cristalline. Par l'évaporation lente, on l'obtient en aiguilles. Le cyanoforme renferme $CH(CAz)^3$. Son odeur est caractéristique; il est peu soluble dans l'éther.

Soumis à l'ébullition avec la soude, ou mieux avec l'acide chlorhydrique, dans un réfrigérant ascendant, il se convertit en acide méthine-tricarbonique, avec dégagement d'ammoniaque. La réaction terminée, on sursature par l'acide sulfurique, et l'on extrait le nouvel acide par l'éther qui le laisse, après l'évaporation, sous forme d'aiguilles jaunâtres que l'on purifie à l'aide du charbon animal et en les faisant cristalliser finalement dans l'éther.

La composition de l'acide méthine-tricarbonique est exprimée par la formule $CH(CO^2H)^3$. Il possède des propriétés très-acides. Il s'unit aux bases énergiques pour former des sels très-bien cristallisés. Lorsqu'on neutralise par la soude sa solution aqueuse, pas trop concentrée, le sel de sodium neutre se sépare en paillettes brillantes possédant un grand éclat. Ce sel, séché à 100 degrés, renferme $C^4HO^6Na^3$. Le sel d'argent $C^4HO^6Az^3$ est un précipité amorphe.

II. — Nouveau mode de formation de carbures d'hydrogène.

Le procédé découvert par l'auteur consiste à chauffer les sels de sodium de certains acides organiques avec du phénate de sodium ou de potassium. Le benzoate de sodium donne, dans ces circonstances, du diphényle, l'acétate de sodium du toluène

$$C^6H^5,OK + C^6H^5,CO^2K = CO^3K^2 + (C^6H^5)^2,$$
$$C^6H^5,OK + CH^3,CO^2K = CO^3K^2 + C^6H^5.CH^3.$$

Par une réaction analogue, on a obtenu de l'éthyle-benzine en chauffant le benzoate de sodium avec de l'éthylate de sodium, les deux sels ayant été broyés préalablement avec de la pierre ponce.

$$C^2H^5,ONa + C^6H^5,CO^2Na = CO^3Na^2 + C^6H^5.C^2H^5.$$

En chauffant un mélange de valérate de potassium avec du phénate de potassium, on a obtenu de l'isobutyle-benzine.

Le principe des réactions précédentes étant établi, les expériences elles-mêmes ont été variées de diverses manières.

En distillant un mélange de phénate de potassium et de monochlorobenzoate de calcium, on a obtenu du diphényle monochloré (point d'ébullition 89 degrés). Un mélange de nitrobenzoate de sodium et de phénate de potassium a donné par la distillation le mononitrodiphényle

$$C^6H^5 - C^6H^4(AzO^2)$$

(point d'ébullition 86 degrés); enfin, par la distillation d'un mélange de trichlorophénate de potassium avec de l'acétate de potassium, on a obtenu du tribromotoluène (point de fusion 150 degrés)

$$\underbrace{C^6H^2Cl^3,OK}_{\text{Trichloro-phénate potassique.}} + \underbrace{CH^3.CO^2K}_{\text{Acétate de potassium.}} = CO^3K^2 + \underbrace{C^6H^2Cl^3.CH^3.}_{\text{Tribromotoluène.}}$$

La réaction dont il s'agit s'accomplit aussi avec certains acides bibasiques. Ainsi un mélange d'oxalate de potassium et de phénate de potassium donne, par la distillation et par un dédoublement très-net, une quantité notable de diphényle

$$2(C^6H^5,OK) + C^2O^4K^2 = 2CO^3K^2 + (C^6H^5)^2.$$

III. — Nouveaux modes de réaction du soufre.

Le soufre exerce, à une température élevée, une action réductrice marquée sur certains composés organiques, notamment sur certains sels, dont il enlève tout l'oxygène. Lorsqu'on chauffe fortement au feu de charbon, dans des cornues lutées, un mélange de benzoate de baryum avec un excès de soufre, il se condense dans le col de la cornue du tolane $C^{14}H^{10}$ mélangé avec du soufre en excès et avec du sulfure de tolane. La réaction est très-nette, et, lorsque l'opération est bien conduite, on obtient 90 pour 100 de la quantité calculée de tolane.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5CO^2 \\ C^6H^5CO^2 \end{matrix}\right\} Ba}_{\text{Benzoate de baryum.}} + S = SO^4Ba + \underbrace{(C^6H^5C)^2}_{\text{Tolane.}}$$

Pour extraire ce dernier corps du mélange, on broie celui-ci avec du cuivre finement divisé et obtenu par réduction de l'oxyde de cuivre au moyen de l'hydrogène. Au bout de quelque temps, le mélange s'échauffe spontanément, et il se forme du sulfure de cuivre. Après le refroidissement, on reprend le tout par l'éther; on dirige, dans la liqueur verdâtre, un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter une petite quantité de cuivre dissous, on filtre et l'on fait évaporer l'éther. Le tolane reste; on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il présente le point de fusion de 60 degrés.

En distillant de l'acétate de baryum avec du soufre, on obtient un produit liquide doué d'une odeur âcre, et qui se prend en masse au bout de quelque temps : c'est un mélange de soufre et de sulfure de *divinyle*. On lave avec de l'eau pour enlever de l'acétone formée en même temps, et l'on désulfure le tout en chauffant, dans des tubes scellés, à 100 degrés, avec du plomb ou du cuivre très-divisé. Après le

refroidissement, on place les tubes dans un mélange réfrigérant, et on les ouvre; puis on distille le contenu. Il passe, en grande partie, à 20 degrés; le produit est le *divinyle*

$$C^4H^6 = (C^2H^3)^2,$$

liquide léger caractérisé par une odeur âcre très-persistante, mais pas très-désagréable. L'auteur pose, sans la résoudre, la question de l'identité du divinyle avec un des carbures C^4H^6 déjà connus, en particulier avec le crotonylène de M. Caventou (¹).

L'auteur a complété ces expériences en distillant quelques sels de baryum avec du sulfocyanure de potassium, dans l'espoir que, le soufre du sulfocyanure réduisant les acides, comme dans les expériences précédentes, le cyanogène se combinerait au radical désoxygéné pour former des cyanures.

(¹) La constitution du divinyle serait exprimée par la formule

$$CH^2{=}CH{=}CH{=}CH^2.$$

D'après son mode de formation, et en supposant qu'il n'y ait pas eu de migration d'atomes pendant la réaction même, il ne paraît pas probable que le carbure décrit par M. Pfankuch présente cette constitution. En raison de la stabilité extrême du groupe phényle, le tolane formé par l'action du soufre sur le benzoate de baryum possède sans doute la constitution exprimée par la formule

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{–}C \\ \| \! | \\ C^6H^5\text{–}C \end{array}$$

qu'indique l'auteur. Le tolane est le diphényle-acétylène; d'après cela, il devient très-probable que le carbure C^4H^6 de la série grasse, formé dans les mêmes circonstances, est le diméthyle-acétylène $\begin{array}{c} CH^3\text{–}C \\ \| \! | \\ CH^3\text{–}C \end{array}$

Acétylène.	Diphényle-acétylène.	Diméthyle-acétylène.
$\begin{array}{c} CH \\ \| \! | \\ CH \end{array}$	$\begin{array}{c} C(C^6H^5) \\ \| \! | \\ C(C^6H^5) \end{array}$	$\begin{array}{c} C(CH^3) \\ \| \! | \\ C(CH^3) \end{array}$

A. W.

Il espérait obtenir ainsi le cyanure de vinyle avec l'acétate de soude, et le cyanure $C^6H^5.C-CAz$ avec le benzoate. En distillant du benzoate barytique avec le sulfocyanure de potassium, le cyanure dont il s'agit paraît se former en effet, bien qu'il n'ait pas pu être isolé à l'état de pureté; mais, le produit ayant été décomposé par la potasse caustique, il s'est dégagé de l'ammoniaque, et il s'est formé un acide correspondant au cyanure dont il s'agit, acide que l'auteur nomme *benzacrylique*.

$$\underbrace{C^6H^5.C-CAz}_{\text{Cyanure.}} \qquad \underbrace{C^6H^5-C-CO^2H}_{\text{Acide benzacrylique.}}$$

Cet acide plus énergique, mais moins stable que l'acide benzoïque, fond à 101 degrés.

En distillant un mélange d'acétate et de sulfocyanure de plomb, il a obtenu, en opérant comme il a été dit précédemment, un cyanure qui, décomposé par la potasse, a donné une des modifications de l'acide acrylique

$$CH^3-C-CO^2H.$$

SUR L'EXCRÉTINE;

Par M. F. HINTERBERGER[1].

(Extrait par M. Ad. Wurtz.)

On sait que M. Marcet a découvert, dans les excréments humains, un corps sulfuré qu'il a nommé *excrétine* et dont il a représenté la composition par la formule $C^{78}H^{156}SO^2$. L'auteur établit que, à l'état de pureté, ce corps ne renferme

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 213 (nouvelle série, t. XC), février 1873.

ni soufre ni azote, et représente sa composition par la formule relativement simple $C^{20}H^{36}O$, assez voisine de celle de la cholestérine $C^{26}H^{44}O$. Pour le retirer des excréments frais, on fait bouillir ceux-ci avec de l'alcool à 90 degrés C. et l'on filtre. La solution alcoolique est d'un brun foncé; abandonnée pendant huit jours, elle laisse déposer un précipité presque noir, après dessiccation. On filtre et l'on ajoute à la liqueur un lait de chaux; après quoi on l'étend avec de l'eau : il se forme un précipité brun clair qui renferme l'excrétine. Ce précipité calcaire, séché à l'air, est épuisé à l'ébullition par un mélange de parties égales d'alcool à 90 degrés C. et d'éther. La solution filtrée, abandonnée pendant huit jours à une température *inférieure* à zéro, laisse déposer l'excrétine sous forme d'aiguilles jaunes. On la purifie en la faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool à 95 degrés C. avec addition de charbon animal, et en exposant la liqueur à une température inférieure à zéro.

Comme la cholestérine, l'excrétine se dissout dans l'acide acétique glacial, mais plus facilement. La solution de cholestérine laisse déposer sous le microscope des prismes hexagonaux; celle d'excrétine laisse des masses globuleuses. Le brome forme avec l'excrétine un dérivé bibromé qui se présente en cristaux incolores et qui a été analysé. Il renferme $C^{20}H^{34}Br^{2}O$.

SUR LA CRISTALLISATION DU VERRE;

PAR M. EUG. PELIGOT.

Il existe à Blanzy (Saône-et-Loire) une verrerie à bouteilles appartenant à M. Chagot, dans laquelle on a remplacé les creusets habituellement employés pour fondre le

verre par un four à cuvette de grande dimension. Ce four a été construit par M. Videau, directeur de l'usine, avec le concours de M. Clémandot, ingénieur civil, dont le nom est bien connu de l'Académie : il est chauffé au gaz; il a $6^{m}, 50$ de longueur sur 2 mètres de largeur; dans la cuvette, qui a $0^{m}, 45$ de profondeur, on fond à chaque opération 12 000 kilogrammes de verre. Des ouvreaux, au nombre de douze, pratiqués dans ses parois, servent au cueillage du verre et au travail des ouvriers qui soufflent les bouteilles.

Ce four ayant été mis hors feu, il y a quelques mois, par suite d'un de ces accidents qu'un appareil d'une construction aussi neuve et aussi hardie rend inévitables, M. Videau a fait tirer à la poche le verre encore fluide dans les parties déclives de la cuvette; ce travail a mis à découvert des géodes cristallines qui s'étaient formées pendant le refroidissement de la masse vitreuse. Ce sont ces cristaux que M. Videau, qui est un ancien élève de l'École centrale, m'a envoyés, en y joignant des morceaux du verre transparent, de l'*eau mère* qui les accompagnait et aussi des fragments d'une bouteille faite avec ce même verre dans les conditions normales; il a pensé avec raison que l'examen de ces produits pourrait jeter quelque lumière sur le phénomène encore obscur de la dévitrification du verre.

Les cristaux ont pris naissance d'abord aux angles du four, dont la corrosion par la matière vitreuse avait fait des points saillants; ils se sont ensuite développés sur toute la surface, en formant une croûte qui est restée solide après la décantation du verre à la poche. Ils diffèrent beaucoup, par leur aspect et par leur mode de formation, de tous les échantillons de verre dévitrifié que j'ai vus jusqu'à présent; ceux-ci sont tantôt opaques, homogènes, ayant l'aspect d'une poterie : c'est la porcelaine de Réau-

mur; tantôt sous la forme de prismes aiguillés ou de mamelons blancs emprisonnés dans le verre qui les a fournis, et dont il est impossible de les séparer complétement. Dans les remarquables échantillons que je mets sous les yeux de l'Académie, les cristaux sont entièrement isolés, sans mélange de verre transparent; ce sont des prismes ayant quelquefois au delà de 20 à 30 millimètres de longueur. Ils se sont produits dans les mêmes conditions que les cristaux de soufre et de bismuth, que nous séparons si facilement dans nos laboratoires d'avec la matière encore liquide dont ils proviennent; avec cette différence, toutefois, que celle-ci est de même nature que les cristaux fournis par ces deux corps, tandis que, pour le verre, c'est précisément cette question d'identité qu'il importe d'établir ou d'infirmer.

On sait que, depuis les premières expériences sur la dévitrification, que Réaumur publiait en 1727, bien des travaux ont été faits sur ce curieux phénomène. Sans revenir sur les expériences de Dartigues, de Pajot des Charmes, de Fleuriau de Bellevue, de Darcet, de Berzélius, de M. Dumas, de M. Pelouze, de M. Bontemps, de M. Benrath et d'autres auteurs sur ce sujet, je rappellerai que deux opinions sont actuellement en présence pour expliquer la production du verre dévitrifié : l'une consiste à admettre que la dévitrification est due à un partage des éléments vitreux, qui donne naissance à un silicate défini cristallisant au sein de la masse restante, celle-ci ayant, par conséquent, une composition qui n'est pas celle des cristaux; dans l'autre opinion, le verre dévitrifié est de même nature que le verre transparent; il est le résultat d'une simple modification physique, analogue à celle de l'acide arsénieux transparent qui devient opaque avec le temps. En constatant que le verre, en se dévitrifiant, ne change pas de

poids, on a cru donner à cette interprétation des faits observés une valeur considérable.

L'examen des trois produits vitreux de Blanzy ne confirme pas cette dernière opinion. Voici leur composition :

	I. VERRE DÉVITRIFIÉ (en cristaux isolés).	II. EAU MÈRE (verre transparent dont les cristaux ont été séparés).	III. VERRE NORMAL (fragments de bouteille).
Silice	62,3	61,8	62,5
Chaux	22,7	21,5	21,3
Magnésie	8,4	5,4	5,6
Oxyde de fer ...	3,2	3,0	3,0
Alumine	2,5	2,1	2,1
Soude	0,9	6,2	5,5
	100,0	100,0	100,0

Ces trois échantillons de verre, faits avec les mêmes matières employées dans les mêmes proportions, ne présentent, dans le rapport de leurs éléments, que des différences peu considérables; le verre normal et le verre n° II ont sensiblement la même composition, ainsi que cela pouvait être prévu, ce dernier étant en grande masse par rapport aux cristaux qu'on en a séparés.

Le verre cristallisé diffère d'une manière plus sensible des deux autres produits; la magnésie s'y trouve en plus forte proportion et la soude y fait presque défaut. Ainsi, conformément aux anciennes expériences de M. Dumas, le verre dévitrifié n'a pas la même composition que le verre transparent. A la vérité, les différences sont beaucoup moins considérables, ce qui tient peut-être à ce que la nature des verres de Blanzy se rapproche davantage de celle d'un silicate défini ; en outre, les verres étudiés par M. Dumas et plus tard par M. Le Blanc ne contenaient pas de magnésie.

Les cristaux que j'ai analysés ont été soumis à l'examen de M. Des Cloizeaux, qui n'a pas hésité à y reconnaître la forme du pyroxène, c'est-à-dire la forme du prisme oblique presque droit. Une analyse d'un verre cristallisé, faite par M. Lechartier, a été donnée par notre savant confrère dans son *Manuel de Minéralogie*, tome I, page 62. Ce produit, qu'il considère comme un diopside à base de soude, contient aussi de la magnésie; son origine n'est pas indiquée; sa composition est fort différente de celle du verre de Blanzy. Celui-ci ressemble davantage à un verre cristallisé que M. Terreil a examiné et qui provenait d'une verrerie à bouteilles de Clichy dans laquelle on faisait usage de calcaire dolomitique; aussi M. Terreil le compare à un pyroxène dans lequel une partie de la magnésie se trouve remplacée par de la soude : ce verre contient, en effet, 9,1 pour 100 d'alcalis. Ce chimiste a analysé aussi le verre transparent qui accompagnait les cristaux; il admet que, comme le verre cristallise complétement dans les creusets sans perte de matière, sa composition n'a pas changé en se dévitrifiant [1]. On sait que cette opinion avait été admise antérieurement par Berzélius et par M. Pelouze : c'est aussi celle de M. Boutemps.

M. Pelouze, auquel on doit un important travail sur cette question, tout en appuyant son opinion sur les nombreuses analyses qu'il a faites, ajoute :

« Mais, de toutes les expériences, la plus simple comme la plus décisive, pour démontrer que la dévitrification consiste en un simple changement physique du verre, consiste à maintenir des plaques de verre posées sur la sole d'un four à recuire jusqu'à ce que la vitrification soit

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 693.

complète, ce qui a lieu après vingt-quatre ou au plus quarante-huit heures. Leur poids reste constamment le même, et, si l'on opère sur un verre blanc de belle qualité, il est absolument impossible de distinguer autre chose que des cristaux dans la masse de verre dévitrifié [1]. »

Lors de la lecture de ce travail à l'Académie, j'avais fait observer à notre regretté confrère qu'en admettant qu'il y ait eu, dans les plaques dont il vient d'être question, production d'un silicate défini, celui-ci se trouvait emprisonné dans son eau mère dans des conditions telles que le poids et la composition de la masse ne pouvaient pas être changés. D'autres faits me conduisaient à une conclusion différente : j'avais depuis longtemps remarqué que le verre dévitrifié s'altère très-rapidement au contact de l'air; des bandes de verre à vitre à base de potasse, dévitrifiées dans un four à moufle, deviennent humides au bout d'un certain temps; placées dans une position convenablement inclinée, elles laissent suinter des gouttelettes alcalines de carbonate de potasse; celui-ci, recueilli dans une capsule, se transforme à la longue en bicarbonate cristallisé; un morceau de glace de Saint-Gobain dévitrifiée, qui m'a été donné par M. Pelouze, se recouvre rapidement d'efflorescences de carbonate de soude. Cette plaque a présenté une autre particularité que je tiens à signaler, bien qu'elle soit la conséquence d'un autre ordre de faits, d'un changement purement physique qui tient probablement à sa texture fibreuse : c'est la faculté qu'elle a acquise de se courber à la longue sous son propre poids; placée par hasard en porte-à-faux dans le tiroir d'un meuble, elle s'est infléchie peu à peu, tandis qu'à l'origine elle avait une planimétrie parfaite, ayant été dressée des deux côtés par les moyens ordinaires du travail des glaces.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 1321.

Ainsi, dans les effets dus à l'action de l'acide carbonique et de l'humidité contenus dans l'air, la dissociation des éléments du verre est rendue évidente par l'excès d'alcali devenu soluble que renferme la partie restée vitreuse : c'est le complément des résultats fournis par l'examen des cristaux que, dans d'autres conditions, on peut en séparer. A la vérité, ce caractère ne se présente pas dans l'*eau mère* de Blanzy ; mais le verre normal ne contient lui-même qu'une minime proportion de soude ; si bien que j'ai douté de l'exactitude de mes analyses tant que je n'ai pas eu connaissance du dosage des matières premières employées dans cette usine : on n'introduit dans la *composition,* dont la fusion exige d'ailleurs une température très-élevée, qu'une très-petite quantité de sulfate de soude.

Une autre épreuve peut être invoquée pour établir que le verre cristallisé n'est pas de même nature chimique que le verre ordinaire ; l'un fond à une température beaucoup plus élevée que l'autre. M. Clémandot a chauffé en même temps dans le four à cristal de MM. Maès, à Clichy, des fragments de verre cristallisé et, dans un autre creuset, des morceaux d'une bouteille de Blanzy ; tandis que la fusion des premiers est fort incomplète, le verre normal est devenu entièrement liquide. On a constaté que, sous l'influence d'une haute température, les cristaux qui étaient opaques sont devenus transparents ; ils se rapprochent davantage, sous ce rapport, des pyroxènes naturels.

Cette dernière expérience semble être en contradiction avec un fait constaté par M. Pelouze, à savoir qu'une plaque de glace après dévitrification présente la même fusibilité qu'avant ; mais ce désaccord n'est qu'apparent : dans cette plaque, les cristaux se trouvent encastrés dans un verre plus fluide, et le mélange doit présenter sensiblement le même degré de fusion que le verre non dévitrifié.

Bien que, dans la plupart des analyses de verres transparents ou dévitrifiés, la magnésie ne soit pas mentionnée, sa présence, dans les verres d'une dévitrification facile, doit être prise en sérieuse considération, puisque le verre se transforme ainsi en un silicate analogue au pyroxène.

On sait, en effet, que la magnésie se rencontre en quantité plus ou moins considérable dans tous les minéraux, si variés de nom, qui, au point de vue de la forme cristallographique, appartiennent à la famille des pyroxènes ou des amphiboles. Les minéralogistes ne s'accordent pas sur la composition de ces espèces minérales ni sur l'interprétation qu'il faut donner aux résultats de leur analyse. Dans les pyroxènes, le rapport de l'oxygène de la silice à l'oxygène des bases doit être comme 2 est à 1; mais il est souvent différent. L'alumine et le sesquioxyde de fer, que ces minéraux contiennent presque toujours en assez grande quantité, doivent-ils être considérés comme des corps accidentels, étrangers à la matière pure ou purifiée, ou bien sont-ils isomorphes avec la silice, ou bien encore doivent-ils concourir comme oxydes jouant le rôle de bases au rapport que l'on établit entre l'oxygène de ces corps et celui de la silice? Ces questions ne sont pas résolues; il n'entre nullement dans le plan que je me suis tracé de les discuter.

Je rappellerai néanmoins que dans un remarquable travail, exécuté sous les yeux et avec les méthodes de M. Henri Sainte-Claire Deville et publié dans les *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, t. I, p. 81, M. Lechartier a établi que, contrairement aux conclusions de M. Rammelsberg, l'amphibole et le pyroxène ont une composition différente; dans ce dernier minéral, le rapport de l'oxygène de l'acide et de l'oxygène des bases est de 2 à 1; il est de 9 à 4 pour l'amphibole.

Le verre cristallisé de Blanzy est plus riche en silice : le rapport pour l'oxygène est sensiblement de 3 à 1; sa

composition avec l'ancienne formule de la silice serait aussi simple que possible, c'est-à-dire SiO^3RO, RO étant l'ensemble des oxydes que ce verre renferme. Avec la nouvelle formule on a $3SiO^2, 2RO$. Ce verre contient à très-peu près 2 équivalents de chaux pour 1 équivalent de magnésie. Dans les pyroxènes ces rapports sont souvent inverses.

Ces résultats ne sont qu'approximatifs, la soude, dont j'ai constaté la présence d'une manière certaine, l'alumine, l'oxyde de fer et une partie de la silice pouvant être considérés comme étant en dehors de la constitution du produit cristallisé, si l'on arrivait à l'obtenir dans un état complet de pureté.

Je ferai une dernière remarque. Un silicate du groupe des pyroxènes, s'étant produit dans les conditions habituelles de la fusion d'un verre alcalin, n'est-il pas permis de se demander si, dans les analyses si nombreuses de ces espèces minérales, la recherche des alcalis, la potasse et la soude, n'a pas été un peu négligée? Si les pyroxènes et les amphiboles ont cristallisé, par voie de fusion ignée, dans des conditions analogues à celles du verre qui se dévitrifie, ces minéraux devaient être accompagnés de gangues plus ou moins riches en alcalis; de plus, les cristaux de ces mêmes substances doivent contenir encore des traces de leur eau mère, indiquant ainsi leur mode de formation. Presque toutes les analyses de ces minéraux présentent des pertes qui sont attribuées à des substances non dosées, parmi lesquelles se trouvent peut-être les alcalis; il est également possible que ces pertes soient dues à l'emploi de procédés d'analyse incertains, d'une exécution toujours difficile.

Je dois dire néanmoins que la présence des alcalis en très-petite quantité est quelquefois mentionnée : ainsi, dans la trémolite de Norvége, qui appartient au même

groupe de minéraux, M. Lechartier indique l'existence de traces d'alcali; un échantillon non soumis aux procédés de purification qu'il décrit lui en donne 0,47 pour 100; dans la hornblende, qu'il considère comme un mélange d'amphibole et d'une matière étrangère, il en a trouvé jusqu'à 5,8 pour 100.

Quelle est la nature exacte de cette matière étrangère? Les alcalis qu'elle renfermait à l'origine circulent-ils aujourd'hui sous forme soluble à la surface de la terre? Ces questions me semblent mériter l'attention des géologues. Lorsqu'on connaît, d'ailleurs, toutes les difficultés de ces analyses, surtout en ce qui concerne la recherche et le dosage de la soude, on n'est nullement surpris que ce dernier corps ait été rencontré dans des substances qui n'en contiennent pas, comme dans la plupart des cendres provenant de l'incinération des plantes, tandis qu'on en méconnaît la présence dans des minéraux qui n'en sont pas exempts.

Je reviens à l'objet technique de cette étude. Je ne nie en aucune façon que tous les verres puissent se dévitrifier; je suis même disposé à admettre que le verre translucide, dit *pâte de riz,* dont la formation n'est pas encore expliquée d'une façon satisfaisante, est le résultat d'une dévitrification qui commence; j'estime néanmoins que les verres riches en chaux et en magnésie sont ceux qui se décomposent le plus facilement. J'attribue surtout à la magnésie un rôle essentiel dans ce phénomène, cette base étant fournie par le sable ou par le calcaire dont on fait usage pour former le mélange à vitrifier. A Blanzy, le calcaire d'Auxey, qui entre dans la *composition* du verre qu'on y fabrique, ne contient pas moins de 20 pour 100 de carbonate de magnésie. Bien qu'infusible par elle-même, la magnésie concourt à la fusibilité des silicates qui composent le verre, cette fusibilité étant d'autant plus grande que les bases sont plus nombreuses;

mais, si l'emploi de ces calcaires magnésiens est avantageux au point de vue de l'économie du combustible, il oblige à travailler le verre avec une très-grande rapidité, de manière à éviter qu'il commence à se dévitrifier, qu'il devienne *galeux*, par suite du pyroxène qui tend à se produire pendant la liquéfaction trop prolongée de la masse vitreuse.

SUR LA SOLUBILITÉ DE L'ACIDE SUCCINIQUE DANS L'EAU;

PAR M. EDME BOURGOIN.

Tous les auteurs classiques enseignent que l'acide succinique est soluble dans 5 parties d'eau froide, d'après une indication tirée d'un travail de Lecanu et Serbat, publié en 1823 (1).

Cependant Lavoisier (*Éléments de Chimie*, t. I, p. 300, 1789) dit que l'acide succinique est soluble dans 24 parties d'eau froide seulement.

« 25 parties d'eau froide, dit également Berzélius, et 3 parties d'eau bouillante en dissolvent 1 d'acide succinique (2). »

Liebig, Dumas, Gerhardt ont adopté dans leurs ouvrages les chiffres donnés par Lecanu.

Plus récemment, Noeldecke, en faisant réagir l'éther monochloracétique sur l'éther sodacétique, a obtenu un acide succinique de synthèse dont 5,94 parties exigent 100 parties d'eau à 18 degrés pour se dissoudre.

Ce qui précède m'a paru démontrer la nécessité de nouvelles déterminations, d'autant plus que j'étais amené à

(1) *Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires*, t. IX, p. 90; 1823.
(2) *Traité de Chimie*, traduction Esslinger, t. II, p. 150; 1830.

traiter ce sujet par la comparaison de l'acide succinique avec ses dérivés bromés.

De l'acide succinique ordinaire a été soumis à plusieurs cristallisations successives ; ainsi obtenu, cet acide était sensiblement pur, comme l'a indiqué son dosage acidimétrique.

La détermination de la solubilité depuis zéro jusqu'à 50 degrés a été faite en chauffant de l'acide succinique avec de l'eau distillée ; on laissait ensuite lentement revenir la température au point où l'analyse devait être effectuée ; le mélange était alors vivement agité en présence d'un excès d'acide, de manière à éviter toute sursaturation.

Voici, comme exemple, la détermination de la solubilité à 8°,5.

Solution saturée à 8°,5....	10,807	
Exigé pour la saturation...	363	div. d'eau de baryte (1).

D'où l'on déduit, pour la quantité d'acide contenue dans l'eau,

$$\frac{118 \times 0,494 \times 363}{493,5 \times 98} = 0,4375.$$

100 parties d'eau à 8°,5 contiennent par conséquent 4,219 d'acide succinique.

Voici maintenant, pour abréger, le résultat de mes dosages.

100 parties d'eau contiennent les proportions suivantes d'acide succinique :

A zéro.......	2,88
8°,5.....	4,22
14°,5.....	5,14

(1) 0,494 ($S^2H^2O^2$) exigeant pour la saturation 493^{div},5 de baryte.

A 27°,0	8,44
35°,5	12,29
40°,5	15,37
48°,0	20,28

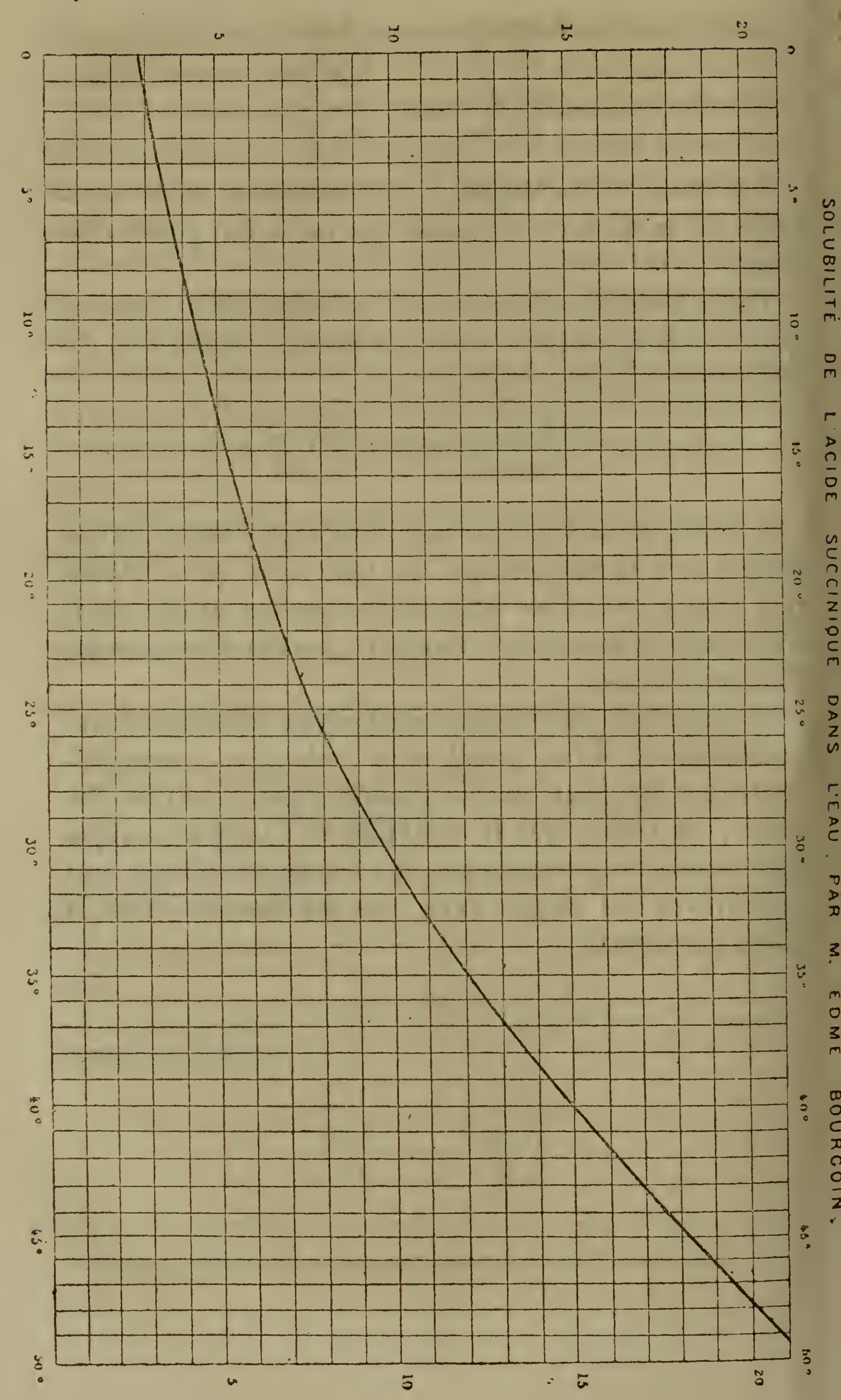
Au-dessus de 50 degrés, la détermination de la solubilité par la méthode acidimétrique ne se fait plus facilement.

Par le procédé ordinaire, qui est moins exact, procédé qui consiste à évaporer l'eau et à peser le résidu sec, j'ai obtenu les chiffres suivants :

A 78 degrés.....	60,775
A l'ébullition....	120,86

A partir de 50 degrés, la solubilité croît donc très-rapidement avec la température, de telle sorte qu'à l'ébullition l'acide succinique exige moins que son propre poids d'eau pour se dissoudre, et non pas 2 parties d'eau, comme l'indique Lecanu.

Si l'on inscrit sur la ligne des abscisses les températures précédentes et si l'on prend pour ordonnées correspondantes des longueurs proportionnelles aux quantités dissoutes, on trouve que la solubilité de l'acide succinique dans l'eau est représentée par une courbe ascendante dont la convexité est dirigée vers l'axe des abscisses (*voir* la figure page 572).


SOLUBILITÉ DE L'ACIDE SUCCINIQUE DANS L'EAU, PAR M. EDME BOURGOIN.
0
5°
10°
15°
20°
25°
30°
35°
40°
45°
50°
5
10
15
20

Cette ligne se confond sensiblement avec celle qui représente la solubilité de l'alun potassique anhydre; elle se rapproche également beaucoup de celle qui répond au chlorate de potasse. En d'autres termes, entre zéro et 45 à 50 degrés, les solubilités de l'alun, du chlorate de potasse et de l'acide succinique sont à peu près les mêmes; au delà de ce terme, la solubilité de l'acide croît rapidement et dépasse de beaucoup celle des deux sels.

Cette courbe donne toutes les valeurs de la solubilité entre zéro et 50 degrés. C'est ainsi qu'à la température de 17°,5 elle indique 5,75 environ, chiffre qui se confond avec celui que l'on obtient expérimentalement :

Solution saturée à 17°,5 . .	4,859
Divisions de baryte.	219
Acide succinique	0,2639

D'où l'on déduit :

Eau.	4,5951
Acide	0,2639

100 parties d'eau contiennent par conséquent 5,743 d'acide succinique.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME Ier (5e SÉRIE).

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME PREMIER (5e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.